



p. 42

**POROUS MULLITE ARTICLE RESISTIVE TO HEAT SHOCK AND CREEP
PRODUCED FROM TOPAZ AND METHOD OF PRODUCING THE SAME****Publication number:** JP6100381**Publication date:** 1994-04-12**Inventor:** BURENTO OO YABUZU; KENESU II BOSU;
MASHIYUU PII RAAKIN; GEIRII DABURIYUU RAISU**Applicant:** ENGELHARD CORP**Classification:****- international:** C01B33/26; C04B35/18; C04B35/80; C04B35/81;
C04B38/00; C30B29/62; C01B33/00; C04B35/18;
C04B35/80; C04B35/81; C04B38/00; C30B29/00;
(IPC1-7): C04B38/00; C04B35/18; C04B35/80;
C30B29/62**- European:** C01B33/26; C04B35/18; C04B35/80**Application number:** JP19910228547 19910815**Priority number(s):** US19900567995 19900816; US19910727207 19910709**Also published as:** EP0471590 (A)
 CA2048502 (A)**Report a data error he**

Abstract not available for JP6100381

Abstract of corresponding document: **EP0471590**

Particles of an interconnected three-dimensional network of bar-like topaz crystals are used as a reactar with added silicon dioxide, with added silicon dioxide and hydrated aluminum fluoride, or with added silicon dioxide, hydrated aluminum fluoride and alumina, to form mullite whisker honeycomb articles suitable as catalyst supports.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-100381

(43)Date of publication of application : 12.04.1994

(51)Int.Cl. C04B 38/00
C04B 35/18
C04B 35/80
C30B 29/62

(21)Application number : 03-228547

(71)Applicant : ENGELHARD CORP

(22)Date of filing : 15.08.1991

(72)Inventor : YAVUZ BULENT O
VOSS KENNETH E
LARKIN MATTHEW P
RICE GARY W

(30)Priority

Priority number : 90 567995
91 727207Priority date : 16.08.1990
09.07.1991Priority country : US
US

(54) THERMAL SHOCK AND CREEP RESISTANT POROUS MULLITE ARTICLE PREPARED FROM TOPAZ AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an article having high thermal shock resistance by using topaz crystals produced from hydrated AlF_3 and SiO_2 as a reactant of SiO_2 and AlF_3 to form a mullite whisker article by synthesis in site.

CONSTITUTION: A mixture of $\text{AlF}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and SiO_2 in an almost stoichiometric ratio for forming topaz is mixed with a binder to form a sort of porcelain earth. The porcelain earth is extrusion-molded in a bar shape and is fired while removing volatile matter until complete conversion into mutually combined bar-shaped topaz crystals takes place. The topaz crystals are communicated and mixed with a binder and SiO_2 , SiO_2 and $\text{AlF}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, or SiO_2 , $\text{AlF}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and Al_2O_3 in a stoichiometric ratio for forming mullite. The mixture is molded in a honeycomb shape by a method such as extrusion molding or injection molding and the resultant molding is sintered at a high temp. while removing SiF_4 -contg. volatile matter until complete conversion into high density mullite whiskers takes place.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]a) Manufacture a mixture of a temporary binder, hydrated aluminum fluoride, and a silica dioxide (a rate of aluminum fluoride and a silica dioxide is almost stoichiometrical here in order to make topaz generate).;

b) Make a plastic matter which adhered generate this mixture from a step (a).;

c) Burn until it converts this plastic matter from a step (b) into a bar shape topaz crystal which this plastic matter linked thoroughly substantially, removing volatile matter.;

d) Collect linked this bar shape topaz crystals, and them together with a temporary binder, A silica dioxide, a silica dioxide, hydrated aluminum fluoride, and a silica dioxide, It mixes with a substance chosen from a group which comprises aluminum fluoride and alumina which were hydrated (this substance is substantially mixed with this topaz at a stoichiometrical rate here, in order to manufacture mullite).;

e) At temperature raised while removing volatile matter containing making [generate a mixture from a step (d)]-honeycomb,; and f silicon tetrafluoride this honeycomb, A method for making an article containing a linked mullite whisker which has a step of burning [so that this volatile matter may be generated until perfect conversion occurs substantially]; to a mullite whisker of this honeycomb of a honeycomb form generate.

[Claim 2]a) Manufacture a mixture of a temporary binder, hydrated aluminum fluoride, and a silica dioxide (a rate of aluminum fluoride hydrated here and a silica dioxide is almost stoichiometrical in order to make topaz generate).;

b) Make a plastic matter which adhered generate this mixture from a step (a).;

c) Burn until it converts this plastic matter from a step (b) into a bar shape topaz crystal which this plastic matter linked thoroughly substantially.;

d) These bar shape topaz crystals are collected with a substance which can make mullite generate by a reaction with topaz (here this substance). It is chosen out of a group which comprises a dioxide and a silica dioxide together with a temporary binder, hydrated aluminum fluoride and a silica dioxide, hydrated aluminum fluoride, and alumina.;

e) At temperature raised while removing making [generate a mixture from a step (d)]-honeycomb,; and f volatile matter this honeycomb, So that they may be generated until substantially perfect conversion to a mullite whisker of this honeycomb occurs, Have a step of burning; and here a step (a) and combustion in (f), Gas generated by the outside of a furnace from the inside of a furnace is carried out during this reaction in a furnace continuously provided with a peristalsis nature pump system of the suck exterior, And a way for making an article containing a linked mullite whisker of a honeycomb form generate gas inhaled from a furnace is charged by scrubber device.

[Claim 3]A honeycomb borne at a heat shock and creep of a mullite whisker in which it changes from a network which carried out three-dimensional link intrinsically, and this honeycomb has less than 75% of porosity.

[Claim 4]It is a honeycomb containing a mullite whisker manufactured from a reaction of a physical mixture which comprises intrinsically a linked bar shape topaz crystal with a silica dioxide of about 18:1 weight ratio, A honeycomb which this mixture is held together with a

binder, and is extruded and formed in advance of combustion at a temperature higher than about 1400 **.

[Claim 5]It is a honeycomb containing a linked mullite whisker which was manufactured by the reaction of a linked bar shape topaz crystal and a mixture of a silica dioxide and an aluminum fluoride hydrate, A honeycomb which this topaz, a silica dioxide, and aluminum fluoride are held together with a binder, and is extruded and formed in advance of combustion at a temperature higher than about 1400 **.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Background of the Invention]This invention about the ceramic article based on the mullite whisker crystal network which carried out three-dimensional link, And it is turned especially to use of the topaz crystal as a reactant [in / for the mullite whisker article manufactured without conventional sintering / composition on the spot of densification and the mullite whisker for strengthening]. Especially this invention relates to the reaction in the spot of the linked topaz crystal in a plastic matter (shaped green bodies) with a form, and the honeycomb extruded especially and a silica dioxide or a topaz crystal, a silica dioxide, and the hydrated aluminum fluoride.

[0002]The ceramic article with the form which shows an advanced heat shock and creep tolerance, Commercially [a large number] Important application, for example, a diesel engine particle trap, a heat gas filter, the catalyst substrate for the base for a molten-metal filter and an abandonment catalyst, and ozone conversion, and an electric power gas turbine — and it has the application as a catalyst substrate for the precious-metals burner (KATOKOMU (Catcom)) used in a metal matrix composite. However, some big problems bar such use of ceramics. It is sensitive to the damage by which ceramics are caused in the first place by a heat shock and/or creep, for example, cracking. It is difficult that ceramic structure often machines another problem or to double, and produces from the fact of making it difficult to manufacture the ceramic article which has a form with complicated it. This is especially true, the structure, for example, the honeycomb, of a thin wall.

[0003]Mullite is widely used in many ceramic uses, and is crystalline aluminium silicate of an approximate experimental presentation and $3\text{aluminum}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Although mullite is characterized by a characteristic diffraction pattern, mullite is a crystal of the form of the cigar similar to prism which exists in the form of a clearly different crystal and is called type with the most general thing "needlelike" occasionally. The mullite of this form exists as "clump (clumps)", and can be obtained by burning clay, for example. Mullite is also compoundable as a smooth extended single crystal (whisker). A whisker has an aspect ratio notably higher than the crystal similar to the prism in a conventional mullite substance. Mullite is also compoundable as textiles extended highly again. Generally, the mullite of all the forms carries out owner *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. of many of known valuable character of alumina, for example, high melting points, in addition shows physical and other chemical nature [being valuable]. However, when mullite is generated as a whisker, the usual intensity accompanying a single crystal is obtained. Topaz ($\text{aluminum}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$) is usually obtained as thickset bar shape crystal that has an aspect ratio notably lower than a mullite whisker. Topaz can be characterized with a specific X diffraction pattern, and can be converted into the mullite of various forms by a reaction with a silica dioxide.

[0004]This art is abundant in suggestion which uses various whiskers containing a mullite whisker, in order to strengthen ceramics. Generally, in such use, a whisker is used as a separate non-conglomerate crystal generated by the composite by conventional sintering art. Originally

this restricts the content of the mullite in the ceramic article which does in this way and is manufactured, and introduces the substance which carries out flux potentially (fluxing). The mullite article based on the composite which includes addition of a separate single whisker in this way cannot be used at a high temperature as the temperature which pure mullite can survive, but it is made required that manufacture of such a composite deals with fibrous material.

[0005] Various methods have been suggested in the advanced technology for manufacture of the mullite of the form of a whisker. Solid in a high temperature accompanied by [generally] discharge of a gaseous by-product in these – solid reaction is included. Generation of the mullite whisker from the reaction of anhydrous aluminum trifluoride (or aluminum trifluoride and alumina) and a silica dioxide, and a topaz intermediate, All are described in U.S.4,910,172 of Talmy (Talmy) and others, 4,911,902, and 4,984,766. These reactants pass the crystalline phase of topaz, before a mullite crystal is generated. According to instruction of these patents, the solid reactant must be anhydrous, and it must exist in order for an anhydrous silicon tetrafluoride atmosphere to make a mullite whisker generate. U. In S.4,984,766, he converts a preforming article with the porous form containing a reactant and an organic binder into the altitude illustrated in the example as a small disk at porous felt, and follows a plastic matter without isolation of a topaz intermediate through a topaz intermediate stage. An early plastic matter is porosity highly so that felt may be so.

[0006] The application which is continuing both this invention persons, and USSN 07/386,186 are turned to the chemical route in the spot for manufacturing the porous mullite ceramic part of the form near the network from a precursor by which preforming was carried out. This invention enables formation of a form complicated to an altitude like the honeycomb of a thin wall, and and it, Blowing away the volatile resultant containing silicon tetrafluoride and water from a plastic matter. It is inevitably accompanied by heating the plastic matter (coherent) containing the mixture of the aluminum fluoride in about 12:13 mole ratio which was powdered finely and hydrated, and a silica dioxide which adhered together with a temporary binder. These reactants are the following formulas. : [0007]

[Formula 1]

$12\text{AlF}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 13\text{SiO}_2 = 2(3\text{aluminum}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 9\text{SiF}_4 + x\text{H}_2\text{O}$ Mullite is made to generate according to (1 [the inside of a formula and X can be about 3, and can also be [about nine] appropriately high]). A topaz intermediate ($\text{aluminum}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$) is generated in the temperature of about 600 ** – 800 **, and this reaction brings about generation of a mullite whisker as a result above 890 **. These topaz intermediates are not collected in this method.

[0008] The mullite whisker output acquired by a reaction (1) is about 80% porosity highly at porosity and a type target.

And they are comparatively weak in this way.

However, many of important potential commercial application for an article with the form of a high mullite whisker content requires higher intensity, having micro and a macrostructure object [that it is desirable in addition].

[0009]

[Abstract] A useful mullite whisker article manufactures the topaz crystal linked from the mixture near the amount of stoichiometries of the hydrated aluminum fluoride and the silica dioxide in the form of the plastic matter which adhered by the process in the spot, And the linked topaz (or topaz crystal linked from another sauce) which was collected in this way next as a reactant with the additional silica of an objective form or silica, and aluminum fluoride with a form. It was found out here that it can manufacture by using it and making a densification mullite whisker article generate by composition on the spot.

[0010] The topaz crystal manufactured in one embodiment of this invention from the mixture near the hydrated amount of stoichiometries of aluminum fluoride and a silica dioxide, Although it is mixed, the plastic matter which adhered, for example, the spaghetti-like extrusion thing, together with a temporary binder, and is generated by them and the bar shape topaz crystal which these plastic matters were heated by the temperature of the range of about 600–800 **, and was linked is comprised, The plastic matter of the same size and a form is made to generate

intrinsically as a plastic matter. The emitted volatile matter which contains water and silicon tetrafluoride between this reaction is blown away from a solid. Since a topaz crystal is not a whisker, they have only been linked merely weakly. in this way --- topaz --- the body is not comparatively weak --- and --- for example, it can grind in size finer than 100 meshes, or an extrusion thing fractures an extrusion thing as a result to the small particles of the linked topaz crystal --- I will come out --- it is mixable with other ingredients in a ball mill.

[0011] One desirable embodiment of this invention actually sets, Thus, next the topaz generated together with additional aluminum fluoride and silica dioxide which were hydrated, a plastic matter with another form --- it being preferably fabricated by the honeycomb and here these substances, It is used in the quantity to topaz in which some silica dioxides react to topaz, and it makes a mullite whisker generate, and another portion of this dioxide reacts to aluminum fluoride, and an additional mullite whisker is made to generate. This plastic matter burns next, blowing away volatile matter with air or nitrogen, and makes the network which the mullite whisker linked generate, and makes the article of big density and intensity generate rather than obtained by a reaction (1). an especially desirable operative condition --- the object which sets like and is derived from these two sauce of a mullite whisker and which burned --- alumina to mullite - silica --- sol --- densification is further carried out by making a precursor invade. Carrying out the deer of the sol, this composite burns in order to convert into the additional mullite which probably is not in a whisker form. In another desirable embodiment of this invention, The bigger mullite whisker article of intensity and density is manufactured by mixing with a stoichiometrical quantity of a silica dioxide the conglomerate of the topaz crystal manufactured in the top as stated to make mullite generate together with a temporary binder. This mixture is fabricated to a plastic matter, these plastic matters are burned in a top [it / sufficient temperature for making mullite generate, for example 890 **, and], and time, and the reaction of the crystal topaz precursor which linked all the mullite whiskers by it, and the added silica dioxide is made to generate. This is led to an article denser than what is obtained by a reaction with aluminum fluoride and the silica dioxide in which quantity to the extent that it accepts as few porous articles (it is dense) and the conglomerate of a topaz crystal was added rather than obtained by the formula (1). Desirable use of honeycomb whisker output is as a base for the precious metal catalyst for use by a Catcom use. The base substance of heat shock tolerance is needed in such a use. That is because it must survive to the heat stress derived by the remarkable heat inclination made as a result of the scram of a gas turbine, for example. It is expected that these stops break out between the lives of this gas generator many times. The simplified methods expressing the heat stress in a solid cylinder-like object are the following relations. : [0012]

[Equation 1]

$$\sigma = E \alpha (T_s - T_c) / (2 (1 - \nu))$$

It can give by [sigma is heat stress among a formula, E is an elastic modulus, alpha is a coefficient of thermal expansion, v is a Poisson's ratio and T_s and T_c are the surfaces and central temperature of a cylinder, respectively].

[0013] When moving this invention to operation, a topaz reactant, An aluminum fluoride hydrate, for example, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, amorphous or a crystalline silica dioxide, Although topaz is preferably generated without the silica dioxide of isolation, substantially A stoichiometrical rate, For example, the aluminum trifluoride (anhydrous standard) of about 54 to 62 weight section is used to the silica dioxide of 42 weight sections corresponding to about 1 mol [per mol of SiO_2] AlF_3 , and it is preferably manufactured by mixing. Aluminum fluoride and a silica dioxide are the forms of particles. mixing this mixture thoroughly, temporary binder substance, for example, methyl cellulose, and this binder being added here, got dry, and continuing --- a fluid vehicle --- water is added preferably or a binder is added as solution or dispersion liquid. Enough fluid vehicles to supply the mixture of the stiffness (consistency) in which extrusion is possible are added. The formal plastic matter which is mixed thoroughly, and extrudes this mixture in advance of extrusion, and is easy to receive desiccation and combustion is made to generate. Enough binders to attain the green extrusion thing of intensity suitable in order handling easily are used.

The result of having excelled by extruding this mixture in the extrusion thing of the shape of thin spaghetti as which suitable arbitrary paths, for example, a thing (0.8 mm – 6.4 mm), may be sufficient has been obtained. Beating these extrusion things on a pellet can also be finished before desiccation and combustion, or these extrusion things can also be dried and burned. Next, when grinding the extrusion thing of the linked topaz crystal, it is crushed to finer particles.

[0014]In order to strengthen a plastic matter by gelling of a binder, for example, methyl cellulose, so that a piece can be dealt with still more easily between the continuing combustion steps, it is preferred to dry a plastic matter before combustion. Combustion is preferably carried out at the furnace which can be operated at a high temperature of about 1500 ** which has the capability to drive out the fluorine containing gas emitted between topaz and a mullite generation reaction. Although removal of fluorine containing gas is placed by the outside of the furnace, it is attained by the peristalsis nature pump connected to the exit gate of a furnace via the tube of refractory. When operated, a pump sends gas to the scrubbing device for inhaling gas outside from the inside of a furnace, and converting output into a comparatively harmless solid output, for example, NaF, and SiO₂. A peristalsis nature pump removes fluorine containing gas, especially HF from a reaction chamber, and it is needed in order to protect a furnace adaption kit (furniture) and a heater element by minimizing the holding time of these gases inside a furnace. As a result of an operation of this pump, silicon tetrafluoride is quicker than that it is continuously removed from a reaction chamber and it is made common again.

[0015]The reactant for manufacturing mullite including the linked topaz crystal which was preferably generated in operation of this invention in the top as stated, It mixes with the silica dioxide together with a suitable binder, for example, methyl cellulose, and water or a silica dioxide, and the hydrated aluminum fluoride thoroughly. Other suitable binders contain alginate, polyethylene oxide, resin, starch, guar rubber, and a wax, for example. Arguing about selection of the suitable binder for manufacturing a topaz intermediate and a mullite whisker article in U.S. Pat. No. 4,551,295, the instruction is incorporated by quotation into this specification. A reactant is fabricated by the desired form using extrusion, injection molding, low pressure injection molding, a press, tape casting, or the suitable ceramic treatment technique of arbitrary others following mixing with a binder.

[0016]as particles also with a fine aluminum oxide — and a reactant ingredient — that is, It may add to the reactant component mixture which contains an aluminum fluoride hydrate, a silica dioxide, and topaz by 1 to 10% of weight ratio based on the total dry weight of aluminum fluoride hydrate+2 silicon oxide, topaz, and alumina. Other forms can also be used although alpha-alumina is suitable. The main reasons for aluminum oxide addition are making it react to an unreacted silica dioxide at the raised temperature, and making mullite particles generate. Since it may volatilize before it reacts to a silica dioxide, a part of aluminum fluoride may stop some silica dioxides as it is unreacted. This will bring about as a result the superfluous silica dioxide which may not be desirable in the final product, when the amount of stoichiometries of aluminum fluoride and a silica dioxide is added by the reactant component mixture. Next, a superfluous aluminum oxide is made to react to this silica, and mullite particles are made to generate. When an aluminum oxide is added by the reactant component mixture, some portions of that will react to this superfluous silica, and, on the other hand, the remainder may stop unreacted. In this way, the honeycomb output in which the last burned may contain an unreacted aluminum oxide.

[0017]When carrying out this invention, the piece by which the reactant by which disintegration was carried out, and the binder were fabricated, A precursor mixture is converted into a mullite whisker, while being among the flow with which air or nitrogen flows, and burning to a desired temperature (900 ** and above it) and suspending the original form, in order to blow away the volatile matter which is not limited to these, although silicon tetrafluoride and water are included. There is no matrix and output is a form of the article which links and comprises the branched mullite whisker intrinsically and which has a porous form very much.

[0018]In this method of manufacturing mullite, a possibility that the article which burned may contain the fluoride ion of the amount of traces is peculiar. Since even the very low concentration of fluoride ion may carry out poisoning of many catalysts, when they are due to be

used as a base material for a metal catalyst, it is important that the fabricated mullite article does not contain fluoride in essence. The whole surface of this invention includes manufacturing a mullite article by the described route, and obtaining such an article on the conditions which do not contain fluoride. The practical method of fluoride ion removal includes use of steam or the overheated steam. For example, after a honeycomb useful as a base material for a metal catalyst burns it, can make it immersed during the overheated concentrated-sulfuric-acid (900 **) bath, and/or it makes steam able to pass through it, and can remove fluoride ion. Instead, a hydrogen purge is an effective remover of fluoride ion. This result is a mullite honeycomb base material which does not contain fluoride ion in essence.

[0019] Since the method of manufacturing the porous mullite article described here can manufacture an article with the form where it has very high heat shock tolerance, at comparatively low cost by this route, it is especially attractive. These articles are the amounts of gravities, and have very high creep tolerance. According to this invention, the article which has a complicated or thin form can be manufactured comparatively easily. An example is a functional form of a request of arbitrary others selected in order to be helpful as a functional object of a honeycomb form, a corrugated sheet, a net form (Kushigata) piece, form, a doughnut or a filter, a catalyst substrate, a particle trap, or others. or [that these articles are made without cracking by the form near a network] -- and/or, it may be machined widely. The wall of the catalyst substrate which has high granularity can be manufactured, and the mullite article of high specific strength (intensity/density) can be attained without the phase of the glass which remains in any way existing.

[0020] The base material described into the refractories catalyst base material (incorporated by quotation into this specification), for example, U.S. Pat. No. 3,565,830, constitutes advantageous use of this invention. The coat of the mullite base material manufactured according to this invention may be catalytically carried out easily with an activity oxide, for example, alumina, and it may be impregnated with a platinum metal for use by the thing which was patenting the catalyst, for example, quotation, next and was described.

[0021] A refractories catalyst base material is needed for the method (KATOKOMU) turned to the heat combustion which was described, for example into U.S. Pat. No. 3,928,961 and 4,893,465 (incorporated by quotation into this specification), and which was supported catalytically again. Although the mullite catalyst base material manufactured according to this invention was described in these patents, it is fully exceptionally [because of the use in the catalyzed combustion method / like] suitable.

[0022] Two articles of each other manufactured with the precursor mixture according to this invention are joinable by heat treatment. Manufacturing good junction between two similar substances has an advantage. A certain kind of catalytic application requires the honeycomb piece of big size. More than about 12 inches or it may be [diesel engine particle filter] sufficient as a path. The big piece of the article of a honeycomb form is needed for application of catalytic combustion. Thus, the extrusion of a big piece is dramatically difficult. Since the junction between two articles made from this substance has good quality, the big piece can assemble it by joining the extruded smaller parts. For example, a cylinder-like honeycomb material can be assembled by uniting four pieces of the cylinder of the circle of a quarter. In this method, some small pieces of aluminum fluoride of green particles, a silica dioxide, and a binder mixture, It joins by either putting on contact perfect before combustion, or pressing the piece which is not burned [smaller] together, and combustion is made to, generate the big article of a comparatively much more complicated form as a result. Refer to Examples 4 and 16. The article made by the topaz reactant 16, for example, an example, in order to make a zygote (joint) generate is preferred because of the density which increased.

[0023] The pure mullite ceramics of this invention have the very high melting point (> 1880 **). Manufacture of the article which comprises a whisker is an especially easy and beautiful method. It is because the problem of healthy and safety accompanying the whisker which it is not necessary to distribute the whisker of mullite or others, and these whiskers are generated between heating of an article with the form made from the precursor mixture, and may be absorbed in this way is avoided.

[0024]Clay can also be used in a small amount, in order to improve the extrusion nature of a honeycomb. Clay is plasticity from any of silica, aluminum fluoride, or the linked topaz. The plasticity which the extrusion thing mixture accompanied by clay addition increased increases the ease of extrusion. It adds into the dry mixture or such clay can be entrapped in a binder solution. Suitable clay contains bentonite, ata PAL JIAITO, a palygorskite, a MONTOMORIO night, pyrophyllite, and kaolin, for example.

[0025]Another field of this invention includes improving the intensity of a mullite article in advance of the conversion to topaz by grinding a reactant, before mixing topaz with other reactants and making a mullite whisker generate. The grinding of the reactant to the grain size below about 45 microns can improve the compressive strength of a mullite article. Being able to carry out such grinding or grain-size reduction by various methods, a ball mill is one [comparatively convenient] of the methods known well. Ball mixing will also be helpful in order to decrease the spaghetti-like extrusion thing of the linked topaz crystal to particles finer than 45 microns small [the linked topaz].

[0026]Finally, processing of a whisker has the latency which makes the danger on [grave] healthy so that a person skilled in the art may accept. In the manufacturing route of this invention, a whisker stops as it was generated on that spot from the powder in the raised temperature and it linked. It is not necessary to deal with the whisker released in this way between the manufacturing routes which are the theme of this invention.

[0027]The following is detailed explanation of the factor which should be taken into consideration when choosing the ingredient used in operation of this invention, and the factor which affects the microstructure and macrostructure of mullite whisker output of this invention especially.

[0028]It is made from this invention persons' mullite single crystal whisker which linked mechanically both the mullite whisker articles of the application (07/386,186) under continuation, and has a low elastic modulus. A low elastic modulus originates in the character which output mainly opened dramatically. the article made by making aluminum fluoride 3 hydrate and silica react according to a formula (1) — 80% — or it is porosity more. In a typical reaction : [0029] [Formula 2]

$$12(\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) + 13\text{SiO}_2 = 2(3\text{aluminum}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 9\text{SiF}_4(\text{g}) + 36\text{H}_2\text{O}(\text{g})$$
 It is 1656 g 780 g 852 g. A 2436-g solid makes 852 g of solid mullite generate in all. This number suggests 65% of start solid reacting and making gaseous output generate. However, additional porosity is granted by discharge of the volatile by-product derived from the drugs used when combining these reactants with the article of the form of a new network. in this way — these reactants — desirable — 2 to 8% of the weight of a weight ratio — a binder — it is preferably mixed with an organic binder, for example, methyl cellulose. a liquid binder/plasticizer — desirable — water — 10 to 30% — and it fabricates by about 20% of weight ratio easily by adding into this mixture typically. Next, it uniforms to paste (dough) and the form of a honeycomb is made to generate by using the extrusion of the mixture which lets the die orifice following it, one, for example, PAGGU milling, of the blending technique with which some can use this mixture and, pass. Next, this honeycomb is dried, and it burns in a furnace, and the reaction to mullite is completed.

[0030]The extruded plastic matter which is obtained by a reaction (1) is by no means dense 100%. Probably, depending on the form and some extrusion parameters of the quality of distribution, particle size distribution, extrusion pressure, and a die, some porosity exists in the plastic matter. The porosity of the plastic matter will be changed in for 1 to 15% notably less than the porosity of the green disk of U.S.4,984,766. If 5% of porosity (that is, actual density is 5% lower than theoretical density) in a green honeycomb is assumed and 20% and 5% of water and the binder content of a reactant solid are assumed, it will be expected that the density of the piece which burned is 23% of the theoretical density of mullite. Mix aluminum fluoride 3 1656 g hydrate, a 780-g silica dioxide, 487 g of water, and a 122-g binder, and a honeycomb is made to generate as an example, then this honeycomb is burned, and 852 g of mullite is obtained. Output is 28% slightly [the original weight]. When it doubles with 5% of original porosity, about 23% of this mullite whisker honeycomb is dense, or about 77% is porosity. This calculation suggests that this invention persons' honeycomb piece in which both the patent application under continuation

burned is 80% porosity. Measurement checks this presumption.

[0031] In spite of the fact of losing a portion with remarkable weight of the origin of it, I hear that a plastic matter must stop the form of a plastic matter, and the honeycomb in which the very important factor included during manufacture of a mullite whisker honeycomb burned has it. mullite particles have a dense micro structure of the mullite obtained from a reaction — and homaxial — if it seems to be isotropy in three dimensions—like, i.e., to some extent, unity strong between each particles may not exist. The form of the original honeycomb may not be suspended by lack of strong three-dimensional unity. This output will return to the form of the powder which separated when burning, and will collapse from the form of the honeycomb. The form of a hard honeycomb is acquired when burning for a unique micro structure as shown in drawing 2 – 4. A mullite crystal is generated in the form of a whisker. Each whisker is dense single crystal nature which has branched as shown in drawing 4.

It is mechanically connected to one more and these whiskers make a three-dimensional hard object.

A whisker is anisotropy. Those aspect ratios are high and are generally more than 100 or it. The three dimensional object made from the linked whisker may carry out owner *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. of many opening space, and, in addition, may be harder than 80% or it. This characteristic of the mullite made from the hydrated aluminum fluoride route is unique. The arbitrary dense solid mullite powder which completely or completely does not almost have anisotropy although single **** is polycrystal nature and which is homaxial-like cannot manufacture the three-dimensional hard object which has 80% of opening space. The character opened to the altitude of the microstructure is led to a desirable low elastic modulus. Generally porosity decreases the elasticity of ceramic material. Although there is no fully understood relation between an elastic modulus and porosity, some models are developed and it exists in literature. One model, [0032]

[Equation 2] $E = E_0 e^{-bp}$ or $E = E_0 \exp(-bP)$

E_0 is an elastic modulus of an object dense 100% among [type.

P is porosity and b is described by] which is an experimental constant.

This relation suggests that E decreases notably along with porosity. In a KATOKOMU base, low E value is desirable. Lower E means lower heat shock susceptibility. The substance which comprises the dense solid single crystal which it can be made to generate in more [to the altitude of the individual particle] opening space for anisotropy character than 80% or it, and these particles are linked, and gives stiffness to an object is a good candidate for a KATOKOMU use because of the exceptionally low elastic modulus.

[0033] However, the intensity of a base is another important parameter. A stronger base has much more chance to survive employment of ** between use. The mullite whisker substance obtained from a reaction (1) is weak. this invention persons' base from which both applications under continuation are obtained by the reaction — one of some the routes — or it can strengthen with those combination. However, neither of these routes provides the advantage of a large number obtained by growing up a mullite crystal from the conglomerate of the linked topaz.

[0034] According to this invention, a bar shape topaz crystal and the topaz crystal linked preferably are added into this mixture. The linked topaz is the following formulas preferably. :

[0035]

[Formula 3]

$2(\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) + 2\text{SiO}_2 = \text{aluminum}_2\text{SiO}_4\text{F}_2 + \text{SiF}_4(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 276g120 It is fabricated at the temperature of 600–800 ** via 184. or it is [the topaz crystal fabricated by this reaction] the thickset — or bar shape — and it has linked. Topaz makes the mullite whisker which reacted to silica and was linked via the following reactions generate in a higher temperature.

[0036]

[Formula 4]

$6\text{aluminum}_2\text{SiO}_4\text{F}_2 + \text{SiO}_2 = 2(3\text{aluminum}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 3\text{SiF}_4(\text{g})$ (2) 1104g60 The 852 reactions 2 suggest that the loss of weight is about 27%. This number is notably lower than the number

obtained from the reaction 1. When a base is made via the reaction 2 in this way, the linked mullite whisker output is still denser much so that it may be shown by the comparison in drawing 9 and the microphotograph in ten. So, the intensity of the mullite base obtained from topaz is higher than the intensity obtained from aluminum fluoride 3 hydrate and silica.

[0037] Making density increase makes an elastic modulus increase, and, next, this makes heat shock susceptibility increase, as described in the top. In this way, balance exists between density and intensity. If the upper formula is rewritten for the relation of the factor containing the heat stress of the solid substance inside of the body, it is calculable that optimization of the output for heat shock susceptibility is attained by making a σ/E ratio into the maximum.

[0038] This reasonable dense mullite whisker output, It can obtain by a reaction (2) and means that it is henceforth named T-100 in this specification, and this comprises the linked whisker which was manufactured by using only the topaz and silica which this output linked. Since topaz was not added by the original reaction mixture, the output acquired by a reaction (1) is named T-0. If a suitable quantity of the topaz and silica which were directed by a reaction (2) are added by aluminum fluoride 3 hydrate directed by a reaction (1), and the mixture of silica and T-25 output burns as a result, 25% of linked mullite whisker is obtained by the reaction (reaction 2) of the topaz powder and silica which were added, and it means producing the remaining whiskers from the reaction (reaction 1) of aluminum fluoride and silica which were hydrated on the other hand.

[0039] As for the theoretical porosity content (porosity contents) about a mullite whisker substance, it is dense 95%, some assumption, i.e., green honeycombs :a extruded, namely, it suspends 5% of porosity.;

b) The extruded green honeycomb has 5% of organic binder by weight.;

c) The extruded green honeycomb was calculated by the weight of the solid reactant using; which has 20% of water, and 5% of fluid plasticizer in all. A theoretical porosity content is a thing based on these assumption. Nature porosity and %T-0 77T-25 73T-50 67T-75 59T-100 It is 46.

[0040] Becoming still denser is clearly shown as the mullite whisker honeycomb of the value of these calculated porosity increases those topaz contents. This originates in that more fluorides are lost in AlF_3 and $3H_2O$ in $aluminum_2SiO_4F_2$ as for a twist, and the fact that 3-mol water exists in a hydrous aluminum fluoride molecule again, and water does not exist in anhydrous topaz on the other hand. At the elevated temperature, the water in fluoride evaporates and will cause the remarkable substance loss from a reactant component mixture. Even an elevated temperature is lost more and fluoride will cause the additional loss from solid phase. In this way, the aluminum fluoride 3 hydrate content of a start mixture will take for decreasing (that is, T-number increases), and the loss of a thing will decrease more, and the last output will become denser. Within the limits of this invention, output is manufactured from the mixture as which a topaz (T) content is specified by formula T-X [the inside of a formula and X are larger than zero]. 25 thru/or T-T-100 article (about 50% thru/or 75% porosity) is preferred, and T-50 thru/or especially T-100 (about 45% thru/or 70% porosity) are preferred.

[0041] Only addition of the topaz to a reactant mixture is not only one method to which the density of a honeycomb is made to increase. However, since the object by which densification was carried out is in topaz in the form of the object which comprises substantially the whisker linked in addition thoroughly, it is specific.

[0042] One technique that I will accept it in order to carry out densification *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. of the linked mullite whisker base and to strengthen it in this way is making the weight increase after combustion. This art can be used in order to carry out densification of the mullite whisker output acquired from a topaz reactant according to this invention further. Different art can attain densification. One is osmosis (infiltration). In this case, slurry or a prototype is made to permeate the mullite whisker honeycomb which burned by immersion. Next, this assembly is dried and it calcines succeedingly. The arbitrary forms of the compound of aluminum or a silicon base containing aluminosilicate or clay may be sufficient as the presentation of this slurry. the alumina silica of the rate that it is stoichiometrical in order to make mullite generate — use of the mixture of sol is preferred. Next, this slurry is dried and it calcines on a suitable sintering temperature, time, and atmosphere conditions. This calcined base

is denser than the base of a non-coat, and, probably stronger. A colloidal solution can also be used instead of slurry. The coating technique of chemical gaseous phase deposition, chemical gaseous phase osmosis, sputter deposition, or arbitrary others may also be suitable for densification. A reactant ingredient is blended with a densification auxiliary agent or a bulking agent, and then this mixture is extruded, and another densification route dries and is calcining a honeycomb. The compound containing the clay of alumina, silica, zirconia or mullite powder, a mullite whisker or silicon of arbitrary others, aluminum, or a zirconium base may be sufficient as these additive agents. an explanatory example — as some reaction mixtures — an additive agent, for example, clay, alumina, mullite, or silica — manufacturing the mullite whisker output made with sol. And using a mullite precursor as an osmosis vehicle on a combustion honeycomb applicable to the whisker output which has a topaz precursor is shown.

[0043]However, since a higher elastic modulus makes heat shock susceptibility increase, densification makes an elastic modulus increase, and this is not desirable. It must measure in order to manufacture the honeycomb which has both suitable intensity and heat shock tolerance for the balance between intensity and heat shock susceptibility in this way.

[0044]One important physical requirement which will be accepted for a base is high temperature intensity and endurance. In stable conditions, a KATOKOMU base is operated during a long period by a high temperature, for example, 1250 **, and more than it. It is exposed to a stable stress level again. About 10 atmospheres in height of the pressure of the flowing gas may be sufficient. A pressure acts as stress on the field of a base. In this way, the conditions of time-dependent modification of the substance under creep, i.e., the stress in the raised temperature, exist during KATOKOMU application. Selection of the substance should be turned to this point. Although this substance should have sufficient intensity in the raised temperature, it must be creep resistance again.

[0045]Example 6 shows the thing in intensity for which 10% of fall was only observed slightly at 1300 ** about T-0 article. When the sample of T-0 was examined at 1400 **, this fall was restricted to 25% of room temperature strength. This mullite whisker substance can bear the elevated temperature in a short period, and it is clear from this example this to be expected from the article of 0 thru/or T-T-100 range. The melting point of mullite is about 1800 **, and since all these articles can manufacture so that they may comprise mullite thoroughly, this is expected. Most commercial mullite output has had use at the temperature over 1300 ** limited. This is ordinarily seen along the particle boundary of mullite, and when it manufactures mullite ceramics, it is for the viscous deformation of the vitrified (glassy) phase which exists for the sintering art generally used. Viscosity of this vitrified particle border facies decreases at the temperature raised when operated under stable stress. The viscous relaxation (relaxation) which occurs microscopically makes the zone damaged in the high stress concentration range, and causes a particle boundary slide, opening growth, etc. Such time-dependent metabolies called viscous (viscous) creep carry out *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. of the substance weakly, and even when it is operated on a low stress level, they actually lead it to breakage. Each separate whisker of the TEM microscopic inspection in which it succeeded to the mullite whisker is single crystal nature, and it was shown that the field where two whiskers are connected does not contain a vitrified phase (drawing 4 and drawing 5). In this way, a mullite whisker substance is creep resistance much more substantially as compared with most conventional mullite output.

[0046]Another form of long-term breakage is corrosion-related. It is made to increase in an elevated temperature that the atomic mobility of a seed or diffusibility causes corrosion or stress corrosion. If these phenomena do not exist as if, they may restrict use of the refractory which has a heat shock, good character, for example, high intensity, and creep tolerance. The segregations of the cationicity or the anionic kind which exists during wash coat (washcoat) degradation which originates in diffusion of the kind to a base from a base, or the base presentation which goes to a particle boundary are some in the cause of degradation of being possible. A mullite substance has an advantage here. Mullite is a mixed oxide substance which has a covalent bond very advanced for an oxide. The diffusibility of aluminum, Si, and O is low. The mullite whisker substance is pure and is manufactured without a cationic additive agent. In

this way, the diffusibility of 1 or 2 fellows cation is not main problems. A mullite whisker substance is equal to corrosion-related long-term breakage.

[0047]a gas turbine is versatility in size and capacity. As for some systems, a path requires as large a base as 22." This size is dramatically difficult to carry out extrusion. One method of manufacturing a big base manufactures a smaller base, and is a thing (join) for which they are joined. It can extrude and join and the smaller mullite whisker base can make a bigger piece generate. A mullite whisker substance can be joined comparatively easily. Example 4 can join a mullite whisker article, can make a bigger piece generate, and shows that this can be attained using topaz derivation output. Refer to Example 16. The mullite derived in this way is denser, and probably junction will be stronger and the junction on that occasion by which topaz derivation was carried out has it. [preferred] A whisker grows from both pieces which should be joined, and it joins mechanically mutually, and beautiful junction boundaries are made to generate.

[0048]The heat stress of the radial direction induced on a sample increases as the temperature gradient between the surface of a base and a center becomes larger. A base is fractured when the stress induced reaches the intensity of a substance.

[0049]a temperature gradient — it depends for heat stress on the size of a catalyst device in this way. The device (units) which has a clear more big path will experience a bigger temperature gradient and heat stress. The severity of a heat shock changes from one gas turbine manufacturing machine to another manufacturing machine. However, a KATOKOMU base must be designed irrespective of the type and size of an electric power generating machine survive the stop disgrace (trips) in an emergency.

[0050]It is shown that the formula about the heat stress given in the top is an important physical parameter at the time of a variable, for example, E, v, and alpha determining the heat stress in given T induced. It has high intensity, a low elastic modulus, and a coefficient of thermal expansion, as a result, the size of heat stress should become it is low and smaller than the intensity of a substance, and the candidate substance should avoid breakage between emergency stops.

[0051]There are important requirements for a design of a large number about the base which carries the catalyst in KATOKOMU to the design of the base for application like KATOKOMU in addition to the affecting microstructure factor. These are macrostructure factors. a base material must be manufactured in big size [like 22"] whose path is —; — it must have a uniform section —; — it — 70% or it — the area of the above open high front faces must be owned.

[0052]As for the quantity-of-motion profile (mass x speed) of gas which crosses the field of a turbine and enters, it is indispensable that it must be uniform because of the suitable function of a system. In order to maintain fixed quantity of motion, a uniform speed profile is required. In many application containing a gas turbine, honeycomb structure is used for the smooth speed profile of a flow flow. In this way, the KATOKOMU base made by honeycomb structure has an advantage which exceeds other forms in maintaining improving the gas flow which enters, and its flow homogeneity. The homogeneity in the wall of the cell of a honeycomb is also dramatically important. Gas will flow at a higher speed through the bigger cell. Change of the speed from one cell to another cell should be avoided. A honeycomb can be manufactured by much art. An extrusion process makes the uniform cell size which crosses the field of a base generate, and is the desirable method of manufacture. Since it suits with extrusion, the method of arbitrary others which are used in order to make a KATOKOMU base makes uniform cell size generate, and if it is ****, there is. [no] Homogeneity is indispensable also in order to maintain a fixed temperature which crosses the outlet surface of a catalyst again in order to maintain the uniform speed profile in cell size. The gas phase of it having to have a uniform temperature profile is indispensable because of an operating condition, when it reaches a turbine. The quality of combustion is influenced with cell size. In a bigger cell, the boundary layer defined as a film on which the gas between a wash coat and a gas phase stagnated is thicker. The wall of a honeycomb is a heat source to a system. The heat transfer from a honeycomb wall to a gas phase becomes harder as boundary layer thickness increases. The same thing is applied also about mass transfer. In the cell opened more in this way, a reaction is slower. Reaction velocity

unequal as a result of the heterogeneity in cell size will arise, when heterogeneity exists in a honeycomb. A combustion reaction is generation-of-heat-like and generates heat. More heat occurs in a smaller cell, and the wall of a base and the temperature of a gas phase are made to increase, and this is not desirable because of turbine operation conditions. uniform sections other than the section of a honeycomb — extrusion — or it can obtain by the method of some others. One example is a section with the circular hole pattern which has each circle with the same radius. This pattern will make possible uniform gas velocity and temperature profile again. The very important advantage of the honeycomb profile which exceeds a certain other designs is bringing about the less back pressure to the gas flow containing a honeycomb profile. It is dramatically important in application of KATOKOMU to obtain the minimum back pressure. Higher back pressure will cause the higher compressive force which brings about the disadvantage of the fuel about a system as a result. The minimum failure of pressure makes the efficiency of a system increase. Energy is supplied to a turbine by expansion of a gas phase, and is characterized by PV paragraph. The increase in the failure of pressure brings about the reduction in the quantity of the energy supplied to a turbine as a result.

[0053] Finally, in a honeycomb, the inner surface of each wall is available because of a catalysis.

[0054] Ideally, cell size is infinitely small and wall thickness must be infinitely thin. However, actually, if a wall is made thinner, extrusion will become much more difficult and the intensity of a base will decrease again. So, the cell size and wall thickness in the honeycomb which should be used for application of KATOKOMU must be optimized in restrictions of engineering.

[0055] The extruded profile which has a uniform section is a structure desirable as a base of KATOKOMU. It is because the pattern which has an indispensable uniform section in extrusion forming and maintaining uniform gas velocity and temperature profile is manufactured. Especially the form of a honeycomb is preferred. It is because this shape makes back pressure the minimum and it, on the other hand, provides the available high surface area for a catalysis.

[0056] The mullite whisker honeycomb base for KATOKOMU can be used with various precious metal catalysts containing oxidation palladium which was described, for example into U.S.4,893,463. The mixture of the inorganic binder of refractories and the binary acid ghost of formula Pr_4PdO_7 of a catalytically effective quantity is recommended. Refer to the

U.S.07/684,631 which is incorporated by reference quotation into this specification and for which it applied on April 12, 1991 for the instruction.

[0057]

[Example] The following examples are given in order to illustrate this invention much more thoroughly. These examples are only for the purpose of explanation, and must not be interpreted as limitation of this invention.

[0058] Example 1 -- this example illustrates manufacture of T-0 honeycomb. 244 g of aluminum fluoride (and) [Aldrich] $\text{AlF}_3 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ was added to 123 g of -325 mesh amorphous silica (thermal American (ThermalAmerican), Monte Viret (Montville), NJ), and it ground and mixed in the ball mill for 24 hours. Next, this mixture was put in the pug mill and a 120-ml 7% Methocel (Methocel) solution was slowly added in this batch between mixing there. This mixing was continued until the plastic material in which extrusion is possible was obtained. Next, this amount (charge) of batches is supplied to an extrusion room, and is extruded through an easy honeycomb die, and it is about 1. The shaped object of 1/2 "path and 2" length was made to generate. The cell densities of these pieces were abbreviation 11 cell / square inch.

[0059] A majority of such extruded pieces were put in oven at 75 **, and, as a result, the Methocel binder was gelled. Next, it heated the speed for 10 **/until it placed without covering a cover into the tube furnace at which nitrogen flows through these pieces, and it reached 350 **. It heated the speed for 10 **/until it soaked these pieces at this temperature for 1 hour and reached 1000 **. Next, furnace cooling of the sample was carried out and the room temperature was acquired over the process of several hours. The appearance of these samples (referred to as 1 (a) in this specification) was porosity, it was strong for dealing with it without breakage enough, and cohesiveness, and it was complex and the color was dark grey.

[0060] One sample was reheated at 1000 ** the speed for 8 **/, and it was continuously heated

at 1300 °C the speed for 5 °C/min. This honeycomb piece was held at this temperature for 6 hours. Finally, this piece was cooled from this temperature to the room temperature the speed for 25 °C/min. Appearance was white, this honeycomb (referred to as 1 (b) in this specification) was porosity extremely, cohesiveness, and was complex, and it was strongly enough and very the amount of gravities dealing with it without breakage. The early stages of this honeycomb and a final mass were 26.13 and 8.42g, respectively.

[0061] A heat shock was given to 600 °C all over the gas combustion furnace from 1000 °C at 25 °C/second in speed at one piece manufactured as could set in the Example 1 (b). The sight-check did not show the proof of cracking. It continued from 1100, 1200, 1300, and 1400 °C at 600 °C at 25.9 or 26.7 °C/second in 23.8, 25, and speed, respectively, and a shock was given to the same piece. Cracking was not observed although this piece was inspected by the eye after each shock. Two three point bending beams were cut from this piece. The intensity of each beam was measured at the crosshead speed for 0.0075-inch/using the Instron device (model 4202). the cell whose width is two mm and the intensity of the porous honeycomb test piece which has a cell whose thickness is one mm was measured with 111 psi. The density of the appearance of this honeycomb wall was measured in cc and 0.48g /cc.

[0062] The X diffraction (XRD) pattern of this honeycomb substance is shown in drawing 1. The proof of the vitrified phase was not observed. This substance is very crystalline mullite so that clearly from this pattern. The chemical analysis conducted using EDX analysis showed that these whiskers had a mullite presentation (40.0% of aluminum, 11.4% of Si, and 48.6% of O).

[0063] The scanning electron microscope photograph (SEM) on the surface of crushing carries out the present alligator of the microstructure of this substance, as shown in drawing 2. This substance is the three-dimensional whisker structure opened fundamentally, and the linked size of a whisker is a larger range than 0.05–10 microns or it in a path. An individual whisker has the very smooth surface and seems very to be crystallinity (drawing 3). They have a very beautiful boundary, are branched and linked, and the transmission electron microscope photograph of these whiskers showed almost completely or completely not showing a vitrified phase at the site of the link (drawing 4).

[0064] These honeycomb pieces have been machined. Four holes were made with the drill using the electric drill which has 3/32 drill bit. these holes mm mutual mm 1/4 mm separated. There was no clear cracking in the surroundings of these holes.

[0065] It was made the shaped object whose path which has the height which carries out the dry press of the disk of the green substance which comprises aluminum fluoride, the silica, Methocel, and water which were hydrated example 2, and is changed in for 5–9 mm is 13 mm. The $\text{AlF}_3/\text{SiO}_2$ ratio was maintained to 2/0.968. It burned in the nitrogen which flows through these disks at 1400 °C. The compressive strength of the disk was evaluated at the crosshead speed for 0.0075-inch/using the screw drive Instron device (model 4202). Mean intensity was obtained as 310–56 psi. The raised caloric test showed the compressive strength in 220 to 37 psi [306–49, 243–31, and] 1200 °C, 1300 °C, and 1400 °C, respectively.

[0066] the aluminum fluoride hydrate and silica powder which have the top size of 45 microns of example 3 each were ground independently in dehydrated ethanol in the Eiger (Eiger) mill which uses a zirconia ball medium. The handling of aluminum fluoride in the inside of environment without the water in this point is important in order to maintain fluid powder. Next, it mixed by the mole ratio of 12:13 in ethanol in Eiger Mill who ground and did oven-drying *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. of these powder to less than 10 microns, and stated in the top. The ball medium was not used. Next, oven drying of this stoichiometrical mixture was carried out. Methocel of the form of a solution was added into this mixture in hand control 0.2%. The disk was made to generate, and it dried in oven, and burned at 1400 °C in the nitrogen which flows into the next. The room temperature compressive strength of these disks was 667–41 psi. The preliminary grinding described on the reactant which brought about the initial powder finer than 45 microns as a result improved the intensity of the porous mullite disk in this way.

[0067] Back pressure measurement on these disks was carried out by pouring nitrogen through them. Back pressure was measured using the differential-pressure power gauge placed in parallel

with a sample disk. The rate of flow of the gas which enters was supervised carefully. Back pressure increased as the rate of flow increased. As expected, the thicker sample showed higher back pressure. The permeability coefficient of the filter substance was calculated using the formula of darcy (Darcey). The value was measured with $3.86 \times 1.12 (\times 10^{-13}) \text{m}^2$.

[0068]The disk was manufactured, as an example 4 aluminum-fluoride hydrate and silica powder were ground and it stated in Example 3. Two disks were placed on the mutual top and it burned in the air which flows at 1400 **. Drawing 5 shows the interface between two disks after combustion. A joining zone is about 20 microns. The background of a darker color is epoxy used in the sample manufacture for a microscope. The whisker grew from each disk and joined two disks. This junction looks uniform and a vitrified phase is not seen on a boundary.

[0069]It burned in the nitrogen which manufactures them in Example 3 as described an example 5 aluminum-fluoride hydrate, silica, and the Methocel mixture, extrudes through the die of 11 cell / square inch, and makes a honeycomb generate, and flows at 1400 **.

[0070]Next, the mullite precursor sol mixture was manufactured using 15 g of 26% silica, a 4% alumina sol mixture (NALCO ISJ-612), and 93.3 g of 10% alumina sol (NALCO-ISJ-614). This sol mixture was agitated for four days using the magnetic stirrer. Next, two-times immersion of this honeycomb piece was carried out into the sol mixture, and it dried at 120 **, and two-times immersion was carried out again, and it continued, and dried at 120 **. Next, it burned at 1400 ** and weighing of the honeycomb was carried out when cooling. 10% of weight increment was recorded. The repeated example showed that the weight increment to 20% or more than it was shown, and the densification of the honeycomb which burned has attained it easily.

[0071]Two sample formed bodies of an example 6 mullite whisker substance were manufactured. These were an easy honeycomb (being 1.5 inch diameters [11 cells / square] inch) and a disk (diameter of 13 mm). It was made to change in order to observe the influence of porosity of as opposed to an important parameter, for example, intensity, and back pressure for the density of appearance. These samples added graphite in the mixture, burned this graphite away in a 600-800 ** temperature requirement, and were manufactured by making the porosity which increased as a result generate.

[0072]1) The disk (diameter of 13 mm) of intensity some was manufactured with a dry press. The sample was heat-treated in 12-hour nitrogen at 1300 **. The average compressive strength of the disk which burned was 310 psi. Specific strength (intensity/density) was 16610 inches. The sample which has big porosity had lower intensity so that it might illustrate in drawing 6, rather than manufactured using graphite.

[0073]2) The intensity as a function of endurance test temperature is shown in drawing 7. Room temperature strength was maintained at 1200 **. 10% of fall was observed at 1300 **. Intensity was 220 psi which is smaller than what was obtained at the room temperature only as for 25% at 1400 **. It was still more nearly completely usable with this temperature in this substance.

Drawing 8 shows the relative stiffness (stiffness) of the disk as a function of test temperature. These values were obtained by measuring the inclination of the resilient part of the curve of load versus time.

[0074]3) A heat shock was given to one honeycomb piece which burned in 1300 ** of heat shock tolerance all over the gas combustion furnace from 1000 ** at about 25 **/second in speed at 600 **. The sight-check did not show the proof of cracking. It continued from 1100, 1200, 1300, and 1400 ** at the same speed at 600 **, and a shock was given to the same piece. Cracking was not observed although this piece was inspected by the eye after each shock. giving a shock to the second honeycomb from five cycle 1300** at 25 **/second in speed — a place — the last — having damaged . Having had in it the cristobalite expected as this piece of XRD analysis being harmful because of a parent phase transformation was shown. The still severer heat shock experiment was conducted about other honeycomb samples. One sample survived 100 and water quenching from 1300 ** at about 280 **/second in speed. minute — it can cleave (spalling) — it was observed in accordance with the circumference of a cylinder.

[0075]The kaolin clay (kaolin to which calcining of the fine particle diameter currently sold by satin ton (Satintone)#5 and Engelhard was carried out) in which calcining of the example 7

marketing was carried out. It mixed with the AlF_3 hydrate (5.52 g AlF_3 , 1.80-g SiO_2 , 2.22 g of clay, and 0.48-g Methocel) by which disintegration was carried out, and pressed in the pellet, and burned at 1300 ** in nitrogen. The result of XRD showed that final products were mainly mullite, alpha-alumina, and a little cristobalites. Since existence of cristobalite may spoil heat shock tolerance, The superfluous silica in the output which burned by adding alumina powder or an aluminum fluoride hydrate into an initial powder mixture may be compensated, and it may be advantageous to obtain a mullite constituent 100% by it.

[0076]The hydrokaolin (Engelhard ASP-172) of the fine particle diameter of marketing of 813 g of examples was added in 465 ml of water in a beaker. Next, this beaker was heated at 90 **, contents were moved to the blender following it, and this mixture was agitated in it at a low speed. The dry Methocel powder and 65 g were added, and the Methocel solution was manufactured 14%, and this mixture was cooled and frozen.

[0077]Respectively an aluminum fluoride hydrate and silica powder (297.5 and 143.9g) were mixed in the ball mill jar, the pug mill of the fluoride/the silica mixture which blended overnight and got dry was carried out, and the Methocel solution described on 145.2 g was added between mill grinding. After PAGGU grinding for 30 minutes, this mixture was extruded to the honeycomb form of about 50 cells per square inch using the piston extrusion machine. This mixture was extruded softly and much still more easily rather than what was extruded without the clay addition to the Methocel mixture. Clay addition decreased the quantity of the water needed in order to carry out extrusion of the coherent complex piece.

[0078]Example 9 — this example describes the method for manufacturing the mullite whisker honeycomb (T-100) which uses topaz as only one inner aluminum source.

[0079>About aluminum fluoride 3 hydrate with a quantity of 348.5 g, it is 151.5 g of thermal. It mixed with the dissolved formless silica dioxide (−325 meshes) anhydrous [from American (Thermal American) one, Monte Bill, and N.J.] in the pug mill. Into this mixture, 21.6 g of dry Methocel ^(R) methyl cellulose was added. PAGGU grinding during 15 minutes of this mixture was carried out. 130 ml of deionized water was added into this mixture in all. PAGGU grinding was continued for 30 more minutes. Next, this paste was extruded through the multi stage die which has a 1/16" opening using a piston extrusion machine, and was made into the form of spaghetti. Next, it burned in the air which flows through a non-coated extrusion thing at 750 ** for 12 hours. The weight loss for combustion was 52%. XRD analysis showed that only one crystalline phase in the output which burned was topaz. The topaz manufactured on 441 g in all as was described was mixed with a 24-g silica dioxide (the same thing as having been used in the top) in the ball mill with the liquid medium which is ethyl alcohol. After carrying out ball milling for 24 hours, this mixture was filtered and it dried. This dry mixture was mixed with 20 to Methocel 213 23-g binder, and it mixed in the pug mill. 140 ml of water was added in all, and the paste in which extrusion is possible was manufactured. Next,; wall thickness which extruded this mixture in the form of the honeycomb through the die of 1.5" of 50cps using the piston extrusion machine was about 0.9 mm. Next, it burned in the air which flows using the heating schedule which raises by a part for 10 **/to 350 **, holds these honeycomb pieces at;350 ** for 7 hours, raises them by a part for;10 **/to 1000 **, raises them by a part for;8 **/to 1300 **, raises them by a part for;5 **/to 1400 **, and holds them for 90 minutes. Next, this furnace was cooled at 1400 ** by a part for 25 **/, and mullite was manufactured. The last extrusion thing was stronger than what was obtained by carrying out extrusion of aluminum fluoride and the silica.

[0080]Drawing 9 and drawing 10 show the microstructure of what was obtained by burning this honeycomb and aluminum fluoride 3 hydrate, and silica independent by which topaz manufacture was carried out, respectively. the topaz of this example — the linked dense whisker network is clearer from comparison of these figures than existing in the substance manufactured by the route.

[0081]35% of weight loss was observed in; which these pieces carried out owner Perilla frutescens (L.) Britton var. crispa (Thunb.) Decne. of the big crack, and so did not measure porosity, however a similar experiment (refer to example 11). The surface area (BET) of output is

1m²/g, and is *****. The aspect ratio of the whisker was larger than 100:1. The whisker is dense 100%. Refer to the SEM microphotograph of a whisker.

[0082]The similar examination was carried out nitrogen and by carrying out air combustion at 1300–1500 ** as peak temperature. The result did not show the difference in output. For the purpose of much more comparison, drawing 11 shows the microstructure of the mullite article manufactured by burning corpuscle kaolin to mullite very much, and exuding the silica of isolation. The particles on the surface of a corpuscle are cigar forms which have a diameter of micro [about 0.1] and have an aspect ratio of 3:1 very much.

[0083]Example 10 — it is shown that this example can be manufactured by carrying out extrusion of the mullite whisker honeycomb by which topaz derivation was carried out as an extrusion auxiliary agent using a glycol plasticizer.

[0084]topaz — the /silica mixture was described in Example 9, and was made and manufactured. The polyethylene glycol was added into the mixture dry in less than 1% of the weight of quantity. 5% of dry Methocel binder was added in all. 110 ml of water was added in all, and the paste in which extrusion is possible was manufactured. Next, as this mixture was described in Example 9, it extruded, and it burned. The appearance and the character of the honeycomb were the same as having stated in Example 9. The weight loss for combustion was 35%.

[0085]Example 11 — this example adds topaz into aluminum fluoride 3 hydrate and a silicon mixture, extrudes it in the form of a honeycomb, and shows that the mullite whisker honeycomb burned and linked can be manufactured. In this example, 30% of mullite whisker was generated from the reaction of topaz and silica, and, on the other hand, the remainder was generated on that spot from the reaction of aluminum fluoride 3 hydrate and silica.

[0086]The mixture dry by blending the topaz manufactured as was described in aluminum fluoride 3 hydrate, a 120 g silica dioxide, and 71-g Example 9 249-g was manufactured. The 26-g Methocel binder was added into this dry mixture. 107 ml of water was added in all, and it kneaded for 40 minutes. Next, this mixture was extruded in the form of the honeycomb through the die of 50cpsi via the piston extrusion machine. Next, these extrusion things were burned at 1400 ** in the air. 55% of weight loss was observed when burning. All the generated extrusion things comprised the linked mullite whisker, and it produced by the reaction of topaz and silica the 30%. The remainder of these whiskers was generated by the reaction of aluminum fluoride and silica. This honeycomb was still denser than the honeycomb described in Example 1 which is T-0 (what did not add topaz into the mixture in which the first stage got dry), and still stronger. Since 30% of whisker arose from the bar shape topaz added by the initial mixture, the output of Example 11 is named T-30. Examples 9 and 10 have described manufacture of T-100 output (namely, thing which did not use AlF₃·3H₂O into the initial mixture). It was used in order that only topaz and silica might manufacture a honeycomb.

[0087]When using the higher topaz content in a reaction mixture, intensity and density were higher, but it was found out that porosity is lower.

[0088]The powder mixture in which example 12 4 ingredient got dry was blended in the pug mill. This mixture comprised the topaz manufactured as stated in aluminum fluoride 3 hydrate, 120 g of fused silica, and 71-g Example 9 249-g, and the 22-g dry Methocel powder. The polyethylene glycol (Dow chemical polyglycol (Polyglycol) E-400) was added into this mixture in 0.5% of the weight of the quantity of the dry substance. Water with a capacity of 91 ml was added into this mixture, and it kneaded for 45 minutes. The second batch made size of the paste two times, and manufactured it according to the same procedure. Both batches were supplied to the twin screw extruder, and the honeycomb piece of 64cpsi and 2"x2" was extruded. Some of extrusion things were air-dried and, on the other hand, it dried with moderate heat in the microwave oven of the kitchen type of common use of the remainder. As for the piece which carried out microwave oven desiccation, there are few cracks and the outer surface top seemed to be smoother. Some pieces were heated in the microwave oven under existence of the steam generated with the water which exists in the 1-l. beaker put inside the cave of a microwave oven. These pieces had smallest number on the outside of cracks (flaws). Next, the same presentation as having burned at 1400 ** and having described these pieces in Example 11 was acquired.

[0089]Example 13 -- this example describes manufacture of T-50 honeycomb which uses the twin screw extruder with which both mixing and extrusion are carried out using the same portion of a device. There was somewhat more aluminum fluoride than a stoichiometrical quantity needed in order to compensate a volatile fluoride loss at the raised temperature before the start of the reaction of aluminum fluoride and silica and to manufacture T-50 output.

[0090]Aluminum fluoride 3 hydrate of 24.4lbs was blended with the topaz manufactured in Example 9 of 15.7lbs in the sigma mixer as could set in all. Dry supply of this mixture was carried out via the weight loss (loss-in-weight) type feeder at the twin screw extruder which corotates at the rate of 73.8 lbs/hr. The silica (it is the same as that of Example 1) of the ratio of 100:15 and the dry mixture of Methocel were simultaneously supplied at the rate of 26.2 lbs/hr. Water / glycol mixture (2.7% of glycol) was also independently supplied to this extrusion machine. It mixed and these powder and fluids were carried through the honeycomb die of 2 "x2" 64cps through the barrel by which the extrusion machine was cooled. Next, as these extrusion things are sliced to various length and described in Example 9, it dried in one of air or a microwave oven under existence of a steam. By not showing cracking on an outer surface, these extrusion things burned in order for the 50% to make the linked mullite whisker which was generated by the reaction of topaz and silica generate.

[0091]Example 14 -- this example shows that it can transpose to formless fused silica powder, and a colloidal silica can be used, in order to manufacture the shaped object which makes a stronger output generate. The remainder mixed the topaz manufactured as stated in 9.6-g Example 9 of quantity, and the 0.4-g dry Methocel powder with the 1.92-g hydrous colloidal silica (NALCO-1050) which is water including 50% of the weight of silica. Water was added gradually and, as a result, this paste had 21% of water. Next, this mixture was pressed in the disk of the path of 1.25" by the pressure of 5000 psi at 80 **. Next, these disks were burned, and it cut in order [which has an about 6.8x3.3-mm section] to bend and to make Bar. When these Bar was examined on intensity by the three-point bending test, those intensity changed among 7000-9000 psi. As for the intensity of this substance made using the colloidal silica, only 2000-3000 psi was higher than it which was made by formless powder silica.

[0092]it blended by the same ratio as having all come out and having used [which manufactured in example 15 Example 9 as could set] aluminum fluoride 3 450-g hydrate, silica / Methocel mixture, and the topaz of -100 meshes in Example 13 in the sigma braid pug mill. Into this mixture, water / glycol mixture was added as a glycol solution 2.7%, and PAGGU grinding of this mixture was carried out until the paste suitable for extrusion was obtained. Next, this paste was pressed through the die of 50cps using the rum press, in order to obtain the profile of the honeycomb type of the diameter of 1.5." Next, these pieces were dried and it burned in the air at the temperature of 1400 ** for the perfect conversion to the mullite of a reactant. Next, the coat was carried out with the precious metals of standard marketing including the automatic catalyst [piece / one] wash coat based on alumina. Next, this piece was dried and calcined and adhesion to the base of a catalyst wash coat was observed. This wash coat was uniformly pasted up on the base after calcining. Next, this piece was examined on the catalytic activity for SO₃, CO₂ from CO, and NO₂ from NO using the reactor of diagnosis from C₇H₁₆ oxidation and SO₂. The result of this conversion is displayed on below. :

種	転化率
C ₇ H ₁₆ 酸化	37%
SO ₂ からSO ₃	23%
COからCO ₂	62%
NOからNO ₂	3%

The mullite whisker honeycomb can carry out the coat of these results with the wash coat of a commercial precious-metals base, and it is shown that it is activity when the catalyst deposited on the base oxidizes hydrocarbon, CO, NO, and SO₂. The catalyst deposited on the mullite whisker substance is also activity, and oxidizes hydrocarbon, CO, NO, and SO₂.

[0093]Example 16 -- topaz is used for this example in order to make strong dense junction generate, and it describes the method for joining two pieces of the honeycomb which burned in order to make a bigger piece generate.

[0094]55.2 g of topaz manufactured by the form of spaghetti in the whisker furnace as stated in Example 9 was mixed with 3.0 g of fused silica (thermostat (Thermo) American, -325 mesh) in the ball mill of the 200-cc capacity filled up with alumina balls to the half. Water was added, and these balls were covered, and this mixture was ground for 48 hours, and it was made very fine powder suspension. Next, it put in the jar which collected and closed this slurry. This jar was not disturbed for seven days. What the contents in a jar gelled was observed.

[0095]Two mullite honeycomb pieces which have 100cpsi and T-50 presentation were sliced in parallel with the direction of a honeycomb wall. next, this topaz -- /silica gel was opened on the field of both honeycomb walls, and two pieces were pressed under 1 kg of load overnight. Next, the dry joined piece was burned in the whisker furnace in the air at 1400 ** for 12 hours. This output seemed to have the solid junction by combustion.

[0096]Various change and ornaments are able to succeed in 1 or two or more methods of this invention, without deviating from the range and pneuma of this invention. Various embodiments indicated in this specification are for the purpose for explaining this invention further. It does not mean limiting this invention.

[0097]The main features and modes of this invention are as follows.

[0098]1) a -- manufacturing-mixture of temporary binder, aluminum fluoride [which was hydrated], and silica dioxide (rate of aluminum fluoride and silica dioxide is almost stoichiometrical here in order to make topaz generate);

b) Make the plastic matter which adhered generate this mixture from a step (a).;

c) Burn until this plastic matter converts this plastic matter from a step (b) into the bar shape topaz crystal linked thoroughly substantially, removing volatile matter.;

d) Collect the linked this bar shape topaz crystals, and them together with a temporary binder, A silica dioxide, a silica dioxide, the hydrated aluminum fluoride, and a silica dioxide, It mixes with the substance chosen from the group which comprises aluminum fluoride and alumina which were hydrated (this substance is substantially mixed with this topaz at a stoichiometrical rate here, in order to manufacture mullite).;

e) At the temperature raised while removing the volatile matter containing making [generate the mixture from a step (d)]-honeycomb,; and f silicon tetrafluoride this honeycomb, A method for making the article containing the linked mullite whisker which has a step of burning [so that this volatile matter may be generated until perfect conversion occurs substantially]; to the mullite whisker of this honeycomb of a honeycomb form generate.

[0099]2) A method given in the above 1 which mixes topaz with a silica dioxide by about 18:1 weight ratio in a step (c), and makes all the mullites in a step (f) generate by the reaction of a silica dioxide and topaz.

[0100]3) A part of mullite generated in a step (f) in topaz in a step (c) is derived from the reaction of topaz and a silica dioxide, And a method given in the above 1 made to generate in a mixture with a silica dioxide and an aluminum fluoride hydrate at a rate that other portions are derived from the reaction of an aluminum fluoride hydrate and a silica dioxide.

[0101]4) aluminum fluoride 3 hydrate: -- silica dioxide: -- the ratio of topaz -- respectively -- formula: [0102]

[Equation 3]

1656(1-x / 100): The inside of 60+720(1-x / 100):1104x / 100[type, zero -- < -- x -- <= -- 100 -- it is -- and -- x -- a silica dioxide -- reactivity -- an ingredient -- ***** -- adding -- having -- topaz -- a reaction -- from -- deriving -- having -- mullite -- weight -- % -- it is --] -- determining -- having -- the above -- one -- a statement -- a method .

[0103]5) A method given in the above 4 to which about 5 to 100% of mullite whisker is derived from topaz.

[0104]6) A method given in the above 1 in which the binder in a step (a) contains methyl cellulose and water.

[0105]7) A method given in the above 1 in which the binder in a step (d) contains methyl cellulose and water.

[0106]8) This binder, topaz and a silica dioxide or topaz, a silica dioxide, and an aluminum fluoride hydrate, Or a method given in the above 1 which topaz, a silica dioxide, an aluminum fluoride hydrate, and alumina are extruded [above] through a die, and makes the honeycomb to which preforming of the form near a network was carried out in advance of the reaction to mullite generate.

9) A method given in the above 1 to which the coat of this mullite honeycomb is carried out by the precious metal catalyst.

[0107]10) A method given in the above 1 made essential without fluoride ion by processing by the steam with which this mullite honeycomb was overheated.

[0108]11) A method given in the above 1 to which densification of this honeycomb is carried out by addition of at least one inorganic ceramic material.

[0109]12) A method given in the above 1 which burns at the temperature which densification of this honeycomb is carried out by the immersion in a mullite precursor sol mixture, and is dried and exceeds 890 **.

13) a — manufacturing—mixture of temporary binder, aluminum fluoride [which was hydrated], and silica dioxide (rate of aluminum fluoride [which was hydrated here] and silica dioxide is almost stoichiometrical in order to make topaz generate);

b) Make the plastic matter which adhered generate this mixture from a step (a).;

c) Burn until this plastic matter converts this plastic matter from a step (b) into the bar shape topaz crystal linked thoroughly substantially.;

d) These bar shape topaz crystals are collected with the substance which can carry out mullite generation by a reaction with topaz (here this substance). It is chosen out of the group which comprises the dioxide and silica dioxide together with a temporary binder, the hydrated aluminum fluoride and a silica dioxide, the hydrated aluminum fluoride, and alumina.;

e) At the temperature raised while removing making [generate the mixture from a step (d)]—honeycomb,; and f volatile matter this honeycomb, So that they may be generated until the substantially perfect conversion to the mullite whisker of this honeycomb occurs, Have a step of burning; and here a step (a) and the combustion in (f), The gas generated by the outside of the furnace from the inside of the furnace is carried out during this reaction in the furnace continuously provided with the peristalsis nature pump system of the suck exterior, And a way for making the article containing the linked mullite whisker of a honeycomb form generate the gas inhaled from the furnace is charged by the scrubber device.

[0110]14) The honeycomb borne at the heat shock and creep of a mullite whisker in which it changes from the network which carried out three-dimensional link intrinsically, and this honeycomb has less than 75% of porosity.

[0111]15) A honeycomb given in the above 14 in which these porosity is about 45% – 70%.

[0112]16) It is a honeycomb containing the mullite whisker manufactured from the reaction of the physical mixture which comprises intrinsically the linked bar shape topaz crystal with the silica dioxide of about 18:1 weight ratio, The honeycomb which this mixture is held together with a binder, and is extruded and formed in advance of combustion at a temperature higher than about 1400 **.

[0113]17) It is a honeycomb containing the linked mullite whisker which was manufactured by the reaction of the linked bar shape topaz crystal and the mixture of a silica dioxide and an aluminum fluoride hydrate, The honeycomb which this topaz, a silica dioxide, and aluminum fluoride are held together with a binder, and is extruded and formed in advance of combustion at a temperature higher than about 1400 **.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

This invention may be further understood by referring to the following drawings.

[Drawing 1]It is an X diffraction pattern of T-0 test piece.

[Drawing 2]It is a scanning electron microscope photograph of the surface of T-0 test piece.

[Drawing 3]It is a microphotograph of T-0 substance.

[Drawing 4]It is a microphotograph describing the junction formed between two pieces of a mullite whisker substance.

[Drawing 5]It is a microphotograph of T-0 substance.

[Drawing 6]It is the plot of the carbon content of compressive strength versus the reactant of a mullite whisker article.

[Drawing 7]It is the plot of compressive strength versus the temperature about a mullite whisker article.

[Drawing 8]It is the plot of relative stiffness versus the temperature about a mullite whisker article.

[Drawing 9]topaz (T-100) — it is a microphotograph of the structure of the honeycomb manufactured from the route.

[Drawing 10]It is a microphotograph of the structure of the honeycomb by which direct production was carried out from aluminum fluoride and silica.

[Drawing 11]It is a SEM microphotograph in 20,000 magnifications which show the microstructure of the minimum ball of the kaolin clay from which the silica of the isolation which burned, carried out *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. to mullite, then exuded by KASEI (caustic), and was generated between reactions was removed.

[Drawing 12]It is a SEM microphotograph of the honeycomb wall of the mullite whisker substance which has T-50 presentation.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-100381

(43)公開日 平成 6 年(1994) 4 月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 38/00	3 0 3 A			
35/18	Z	8924-4 G		
35/80	A			
	K			
C 3 0 B 29/62	Z	7821-4 G		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 19 頁)

(21)出願番号	特願平3-228547	(71)出願人	591044371 エンゲルハート・コーポレーション ENGELHARD CORPORATION アメリカ合衆国ニュージャージー州08830 イセリン・ウッドアベニュー101
(22)出願日	平成 3 年(1991) 8 月15日	(72)発明者	ブレント・オー・ヤブズ アメリカ合衆国ニュージャージー州07060 ブレインフィールド・マールボロウアベニ ュー1340
(31)優先権主張番号	5 6 7 9 9 5	(74)代理人	弁理士 小田島 平吉
(32)優先日	1990年 8 月16日		
(33)優先権主張国	米国 (U S)		
(31)優先権主張番号	7 2 7 2 0 7		
(32)優先日	1991年 7 月 9 日		
(33)優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 トバズから製造される熱ショック及びクリープに耐える多孔性ムライト物品及び製造のための方法

(57)【要約】

【構成】 その場でのプロセスによつてくっついた坏土の形での水和されたフッ化アルミニウム及び二酸化ケイ素の化学量論量に近い混合物から相互連結したトバズ結晶を製造すること、そして次にかくして回収された相互連結したトバズ（またはもう一つのソースからの相互連結したトバズ結晶）を形のある物体の形の付加的なシリカまたはシリカ及びフッ化アルミニウムとの反応物として使用してその場での合成によつて高密度化ムライトホイスカー物品を生成させることによつて製造する有用なムライトホイスカー物品の製造方法。

【効果】 本発明の方法により、非常に高い熱ショック耐性を有する形のある物品を比較的低いコストで製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 一時的なバインダ、水和されたフッ化アルミニウム及び二酸化ケイ素の混合物を製造すること（ここでフッ化アルミニウム及び二酸化ケイ素の割合はトバズを生成させるためにほぼ化学量論的である）；
 b) ステップ（a）からの該混合物をくっついた坯土に生成させること；
 c) 揮発物を除去しながらステップ（b）からの該坯土を、該坯土が相互連結したバー状トバズ結晶に実質的に完全に転化するまで燃焼すること；
 d) 該相互連結したバー状トバズ結晶を回収し、そしてそれらを、一時的なバインダと一緒に、二酸化ケイ素、二酸化ケイ素及び水和されたフッ化アルミニウム、並びに二酸化ケイ素、水和されたフッ化アルミニウム及びアルミナから成る群から選ばれた物質と混合すること（ここで該物質はムライトを製造するために実質的に化学量論的な割合で該トバズと混合される）；
 e) ステップ（d）からの混合物をハニカムに生成させること；並びに
 f) 四フッ化ケイ素を含む揮発物を除去しながら高められた温度で該ハニカムを、該ハニカムのムライトホイスカーへの実質的に完全な転化が起きるまで該揮発物が生成されるように、燃焼すること；のステップを有して成る相互連結したムライトホイスカーを含有して成るハニカム形の物品を生成させるための方法。

【請求項2】 a) 一時的なバインダ、水和されたフッ化アルミニウム及び二酸化ケイ素の混合物を製造すること（ここで水和されたフッ化アルミニウム及び二酸化ケイ素の割合はトバズを生成させるためにほぼ化学量論的である）；
 b) ステップ（a）からの該混合物をくっついた坯土に生成させること；
 c) ステップ（b）からの該坯土を、該坯土が相互連結したバー状トバズ結晶に実質的に完全に転化するまで燃焼すること；
 d) 該バー状トバズ結晶をトバズとの反応によってムライトを生成させることができる物質と共に回収すること（ここで該物質は、一時的なバインダと一緒に、二酸化ケイ素、二酸化ケイ素及び水和されたフッ化アルミニウム、並びに二酸化ケイ素、水和されたフッ化アルミニウム及びアルミナから成る群から選ばれる）；
 e) ステップ（d）からの混合物をハニカムに生成させること；並びに
 f) 揮発物を除去しながら高められた温度で該ハニカムを、該ハニカムのムライトホイスカーへの実質的に完全な転化が起きるまでそれらが生成されるように、燃焼すること；のステップを有して成り、ここでステップ（a）及び（f）における燃焼は、該反応の間、炉の内側から炉の外側に生成されたガスを連続的に吸う外部の蠕動性ポンプシステムを備えた炉中で実施され、そして

炉から吸われたガスはスクラバー装置にチャージされる、相互連結したムライトホイスカーを含有して成るハニカム形の物品を生成させるための方法。

【請求項3】 ムライトホイスカーの三次元相互連結したネットワークから本質的に成り、該ハニカムが75%未満の多孔度を有する、熱ショック及びクリープに耐えるハニカム。

【請求項4】 約18:1の重量比の二酸化ケイ素との相互連結したバー状トバズ結晶から本質的に成る物理的混合物の反応から製造されたムライトホイスカーを含有して成るハニカムであって、該混合物がバインダと一緒に保持されそして約1400℃より高い温度での燃焼に先立って押出されて形成されるハニカム。

【請求項5】 相互連結したバー状トバズ結晶と、二酸化ケイ素及びフッ化アルミニウム水和物の混合物との反応によって製造された相互連結したムライトホイスカーを含有して成るハニカムであって、該トバズ、二酸化ケイ素及びフッ化アルミニウムがバインダと一緒に保持されそして約1400℃より高い温度での燃焼に先立って押出されて形成されるハニカム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

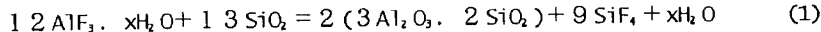
【発明の背景】本発明は、三次元相互連結したムライトホイスカー結晶ネットワークを基にしたセラミック物品に関し、そして慣用の焼結無しで製造されるムライトホイスカー物品を高密度化及び強化するためのムライトホイスカーのその場での合成における反応物としてのトバズ結晶の使用に特に向けられている。特に、本発明は、形のある坯土（shaped green bodies）、殊に押出されたハニカムにおける相互連結したトバズ結晶及び二酸化ケイ素またはトバズ結晶、二酸化ケイ素及び水和されたフッ化アルミニウムのその場での反応に関する。

【0002】高度の熱ショック及びクリープ耐性を示す形のあるセラミック物品は、多数の商業的に重要な応用、例えばジーゼル粒子トラップ、熱ガスフィルター、熔融金属フィルター、廃棄触媒のための基体、オゾン転化のための触媒基体、電力ガスタービンにそして金属マトリックス複合物において使用される貴金属燃焼器（カトコム（Catcom））のための触媒基体としての応用を有する。しかしながら、数個の大きな問題がセラミックのこのような使用を妨げる。第一に、セラミックは、熱ショック及び／またはクリープによって引き起こされる損傷、例えばクラッキングに敏感である。もう一つの問題は、セラミック構造体はしばしば機械加工することまたは合わせる事が困難であり、それは、複雑な形を有するセラミック物品を製造することを困難にするという事実から生じる。これは、薄い壁の構造体例えばハニカムでは殊に真実である。

【0003】ムライトは、多数のセラミック用途におい

て広く使用され、そして近似の実験的な組成、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の結晶性アルミニウムシリケートである。ムライトは特色のある回折パターンによって特徴付けられるが、ムライトは明瞭に異なる結晶の形で存在し、最も一般的なものは、時には“針状の”形と呼ばれる、プリズムに似たシガーの形の結晶である。この形のムライトは“クランプ (clumps)”として存在し、そして、例えば粘土を燃焼することによって得ることができる。ムライトはまた、滑らかな伸びた単結晶（ホイスカー）として合成することもできる。ホイスカーは、慣用のムライト物質におけるプリズムに似た結晶よりも顕著に高いアスペクト比を有する。ムライトはまた、高度に伸びた繊維として合成することもできる。一般的に、すべての形のムライトは、アルミナの既知の価値ある性質、例えば高い融点の多くを有しそして、加えて、その他の価値ある物理的及び化学的性質を示す。しかしながら、ムライトがホイスカーとして生成される時には、単結晶に伴う通常の強度が得られる。トバズ ($\text{Al}_2\text{SiO}_5\text{F}_2$) は、ムライトホイスカーよりも顕著に低いアスペクト比を有するずんぐりしたバー状結晶として通常は得られる。トバズは特異的なX線回折パターンによって特徴付けられそして二酸化ケイ素との反応によって種々の形のムライトに転化することができる。

【0004】この技術は、セラミックを強化するためにムライトホイスカーを含む種々のホイスカーを使用する示唆が豊富である。一般的に、このような使用においては、ホイスカーは、慣用の焼結技術による複合物に生成される別々の非集塊結晶として用いられる。これは、このようにして製造されるセラミック物品中のムライトの含量を本来制限しそして潜在的にフラックスする (fluxing) 物質を導入する。かくして、別々の単一ホイスカーの添加を含む複合物を基にしたムライト物品は、純粋なムライトが生き延びることができる温度ほど高い温度では使用することができず、そしてこのような複合物の製造は繊維状物質を取り扱うことを必要にする *



【式中、Xは適切には約3でありそして9ほど高いこともできる】に従ってムライトを生成させる。約600℃～800℃の温度では、トバズ中間体 ($\text{Al}_2\text{SiO}_5\text{F}_2$) が生成されそして890℃より上ではこの反応は結果としてムライトホイスカーの生成をもたらす。このトバズ中間体はこの方法においては回収されない。

【0008】反応(1)によって得られるムライトホイスカー生成物は、高度に多孔性、典型的には約80%多孔性であり、そしてかくしてそれらは比較的弱い。しかしながら、高いムライトホイスカー含量の形のある物品のための重要な潜在的な商業的応用の多くは、なお望ましいミクロ及びマクロ構造体を有しながら、より高い強度を要求する。

【0009】

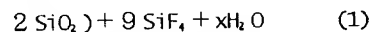
＊る。

【0005】ホイスカーの形のムライトの製造のための先行技術においては、種々の方法が示唆されてきた。一般的に、これらはガス状副生成物の放出を伴う高い温度での固体-固体反応を含む。無水三フッ化アルミニウム (または三フッ化アルミニウム及びアルミナ) 及び二酸化ケイ素とトバズ中間体との反応からのムライトホイスカーの生成は、すべてタルミー (Talmey) らの U. S. 4, 910, 172, 4, 911, 902 及び 4, 984, 766 中で述べられている。これらの反応物は、ムライト結晶が生成される前にトバズの結晶性相を通過する。これらの特許の教示によれば、固体反応物は無水でなければならずそして無水四フッ化ケイ素雰囲気中がムライトホイスカーを生成させるために存在しなければならない。U. S. 4, 984, 766 においては、反応物及び有機バインダを含む多孔性の形のある予備成形品を、小さなディスクとしての例において例示される、高度に多孔性のフェルトに転化し、坏土はトバズ中間体の単離無しでトバズ中間体段階を通して進む。初期の坏土は、フェルトがそうであるように、高度に多孔性である。

【0006】本発明者らの共に継続している出願、US SN 07/386, 186 は、予備成形された前駆体からのネットに近い形の多孔性ムライトセラミック部品を製造するためのその場での化学的ルートに向けられている。本発明は、薄い壁のハニカムのような高度に複雑な形の形成を可能にし、そしてそれは、坏土からの四フッ化ケイ素及び水を含む揮発性反応生成物を吹き飛ばしながら、一時的なバインダと一緒に、約12:13のモル比における細かく粉末にされ水和されたフッ化アルミニウム及び二酸化ケイ素の混合物を含むくっついた (coherent) 坏土を加熱することを必然的に伴う。これらの反応物は、以下の式：

【0007】

【化1】



【発明の要約】有用なムライトホイスカー物品は、その場でのプロセスによってくっついた坏土の形で水和されたフッ化アルミニウム及び二酸化ケイ素の化学量論量に近い混合物から相互連結したトバズ結晶を製造すること、そして次にかくして回収された相互連結したトバズ (またはもう一つのソースからの相互連結したトバズ結晶) を形のある物体の形の付加的なシリカまたはシリカ及びフッ化アルミニウムとの反応物として使用してその場での合成によって高密度化ムライトホイスカー物品を生成させることによって製造することができることがここに言い出された。

【0010】本発明の一つの実施態様においては、水和されたフッ化アルミニウム及び二酸化ケイ素の化学量論量に近い混合物から製造されるトバズ結晶は、一時的な

バインダと一緒に、くっついた坯土、例えばスパゲッティ状押出物と混合されそしてそれらに生成され、そしてこれらの坯土は約600～800℃の範囲の温度に加熱されて、相互連結したバー状トバズ結晶から成るが、坯土として本質的に同じサイズ及び形の坯土を生成させる。この反応の間に、水及び四フッ化ケイ素を含む放出された揮発物は、固体から吹き飛ばされる。トバズ結晶はホイスターではないので、それらはほんの弱く相互連結しているに過ぎない。かくしてトバズ体は比較的もろくはなく、そして例えば100メッシュより細かいサイズに粉碎することができ、または押出物は、相互連結したトバズ結晶の小さな粒子に押出物を結果として破断するであろうその他の成分とボールミル中で混合することができる。

【0011】本発明の一つの好ましい実施態様の実際においては、このようにして生成されるトバズは、次に、付加的な水和されたフッ化アルミニウム及び二酸化ケイ素と一緒に、もう一つの形のある坯土、好ましくはハニカムに成形され、ここでこれらの物質は、二酸化ケイ素の一部がトバズと反応してムライトホイスターを生成させるような、トバズに対する量で使用され、そしてこの二酸化物の別の部分はフッ化アルミニウムと反応して、付加的なムライトホイスターを生成させる。この坯土は、次に、空気または窒素によって揮発物を吹き飛ばしながら燃焼して、ムライトホイスターの相互連結したネットワークを生成させそして反応(1)によって得られるよりも大きな密度及び強度の物品を生成させる。特に好ましい実施態様においては、ムライトホイスターのこれらの二つのソースから誘導される燃焼された物体は、ムライトへのアルミナ-シリカゾル前駆体に侵入させることによってさらに高密度化される。この複合物は、ゾルを、しかしながら、ホイスター形にはないであろう付加的なムライトに転化するために燃焼される。本発明のもう一つの好ましい実施態様においては、より大きな強度及び密度のムライトホイスター物品が、上で述べたようにして製造されたトバズ結晶の集塊を、一時的なバインダと一緒にムライトを生成させるのに化学量論的な量の二酸化ケイ素と混合することによって製造される。この混合物を坯土に成形し、これらの坯土をムライトを生成させるのに十分な温度、例えば890℃またはそれより上、及び時間で燃焼し、それによってすべてのムライトホイスターを相互連結した結晶トバズ前駆体と添加された二酸化ケイ素との反応によって生成させる。これは、式(1)によって得られるよりも少ない多孔性の(より密な)物品、並びにトバズ結晶の集塊と認められるほどの量の添加されたフッ化アルミニウム及び二酸化ケイ素との反応によって得られるものよりも密である物品に導く。ハニカムホイスター生成物の好ましい使用は、Catcom用途による使用のための貴金属触媒のための基体としてである。このような用途において

は、熱ショック耐性の基体物質が必要とされる。何故ならば、それは、例えば、ガスタービンの緊急停止の結果として作られる顕著な熱傾斜によって誘導される熱ストレスに対して生き延びなければならないからである。これらの停止は、このガス発生機の寿命の間に多数回起きることが予期される。固体のシリンダー状物体中の熱ストレスを表現する簡単化された方法は、以下の関係:

【0012】

【数1】

$$\sigma = E \alpha (T_s - T_c) / (2 (1 - \nu))$$

[式中、 σ は熱ストレスであり、Eは弾性率であり、 α は熱膨張係数であり、 ν はポアソン比であり、 T_s 及び T_c は、それぞれ、シリンダーの表面及び中心温度である]によって与えることができる。

【0013】本発明を実施に移す際には、トバズ反応物は、フッ化アルミニウム水和物、例えば、 $AlF_3 \cdot 3H_2O$ を無定形または結晶性二酸化ケイ素と、好ましくは遊離の二酸化ケイ素無しでトバズが生成されるのに実質的に化学量論的な割合、例えば1モルの SiO_2 あたり約1モルの AlF_3 に対応する42重量部の二酸化ケイ素に対して約54～62重量部の三フッ化アルミニウム(無水基準)を使用して、混合することによって好ましくは製造される。フッ化アルミニウム及び二酸化ケイ素は粒子の形である。この混合物を、一時的なバインダ物質例えばメチルセルロースと完全に混合し、ここでこのバインダは乾いたまま添加され続いて液体ビヒクル好ましくは水が添加されるか、またはバインダは水溶液若しくは分散液として添加される。押出可能な堅さ(consistency)の混合物を供給するために十分な液体ビヒクルが添加される。押出に先立って、この混合物を完全に混合しそして押出して乾燥及び燃焼を受け易い形の坯土を生成させる。取り扱いを容易にするために適当な強度のグリーン押出物を達成するために十分なバインダが使用される。この混合物を、任意の適当な径、例えば0.8mm～6.4mmのものでよい、薄いスパゲッティ状の押出物に押出すことによって優れた結果が得られてきた。これらの押出物を、乾燥及び燃焼の前にベレットにぶち切ることでもできるし、またはこれらの押出物を乾燥及び燃焼することでもできる。次に、相互連結したトバズ結晶の押出物を、粉碎する時に、より細かな粒子に破碎する。

【0014】引き続き燃焼ステップの間に片をさらに容易に取り扱うことができるように、バインダ例えばメチルセルロースのゲル化によって坯土を強化するために、燃焼の前に坯土を乾燥させることが好ましい。燃焼は、トバズ及びムライト生成反応の間に放出されるフッ素含有ガスを追い出す能力を有する1500℃ほどの高い温度で運転することができる炉によって好ましくは実施される。フッ素含有ガスの除去は、炉の外側に置かれてい

るが炉の出口ゲートに耐火物質のチューブを経由して接続されている蠕動性ポンプによって達成される。運転されている時には、ポンプは、炉の内側から外側にガスを吸い、そして生成物を比較的無害な固体生成物例えばNaF及びSiO₂に転化するためのスクラビング装置にガスを送る。蠕動性ポンプは、フッ素含有ガス、特にHFを反応室から除去し、炉の内側でのこれらのガスの滞留時間を最小化することによって炉付属具(furniture)及び加熱要素を保護するために必要とされる。このポンプの作用の結果として、四フッ化ケイ素は反応室から連続的に除去され、そしてまたそれが普通にされるよりも速い。

【0015】本発明の実施においては、好ましくは上で述べたようにして生成された相互連結したトバズ結晶を含むムライトを製造するための反応物を、適当なバインダ例えばメチルセルロース及び水と一緒に、二酸化ケイ素または二酸化ケイ素及び水和されたフッ化アルミニウムと完全に混合する。その他の適当なバインダは、例えば、アルジネート、ポリエチレンオキシド、樹脂、澱粉、グアーゴム及びワックスを含む。トバズ中間体並びにムライトホイスキー物品を製造するための適当なバインダの選択は、米国特許4,551,295中で議論されていて、その教示は引用によって本明細書中に組み込まれる。バインダとの混合に続いて、反応物は、押出、射出成形、低圧射出成形、プレス、テープキャストイングまたは任意のその他の適当なセラミック処理技術を使用して所望の形に成形される。

【0016】酸化アルミニウムもまた、細かな粒子としてそして反応性成分、即ち、フッ化アルミニウム水和物+二酸化ケイ素、トバズ及びアルミナの総乾燥重量を基にして1~10%の重量比でフッ化アルミニウム水和物、二酸化ケイ素及びトバズを含有して成る反応性成分混合物に添加してもよい。α-アルミナが適当であるが、その他の形も使用することができる。酸化アルミニウム添加のための主な理由は、それを未反応二酸化ケイ素と高められた温度で反応せしめてムライト粒子を生成させることである。二酸化ケイ素の一部は、フッ化アルミニウムの一部が、それが二酸化ケイ素と反応する前に揮発する可能性があるので、未反応のままに留めてよい。フッ化アルミニウム及び二酸化ケイ素の化学量論量が反応性成分混合物に添加される場合には、これは、最終生成物中では望ましくない可能性がある過剰の二酸化ケイ素を結果としてもたらすであろう。次に、過剰の酸化アルミニウムをこのシリカと反応させてムライト粒子を生成させる。酸化アルミニウムが反応性成分混合物に添加される時には、その幾らかの部分はこの過剰のシリカと反応するであろうし、一方残りは未反応に留まってよい。かくして、最後の燃焼されたハニカム生成物は未反応酸化アルミニウムを含む可能性がある。

【0017】本発明を実施する際には、粉末化された反

応物及びバインダの成形された片を、四フッ化ケイ素及び水を含むがこれらに限定されない揮発物を吹き飛ばすために空気または窒素の流動する流れ中で所望の温度(900℃及びそれより上)に燃焼し、そして、元の形が保留されている間に、前駆体混合物をムライトホイスキーに転換させる。マトリックスはなく、そして生成物は、相互連結しそして分岐したムライトホイスキーから本質的に成る非常に多孔性の形のある物品の形である。【0018】燃焼された物品が痕跡量のフッ化物イオンを含むかもしれない可能性は、ムライトを製造する方法においては固有のものである。フッ化物イオンの非常に低い濃度でさえ多くの触媒を被毒する可能性があるので、それらが金属触媒のための支持体として使用される予定である場合には、成形されたムライト物品が本質的にフッ化物を含まないことが重要である。本発明の一面は、述べられたルートによってムライト物品を製造すること、そしてこのような物品をフッ化物を含まない条件で得ることを包含する。フッ化物イオン除去の実用的な方法は、スチームまたは過熱されたスチームの使用を含む。例えば、金属触媒のための支持体として有用なハニカムは、それを燃焼した後で、過熱された(900℃)濃硫酸浴中に浸漬させ及び/またはそれを通してスチームを通過せしめてフッ化物イオンを除去することができる。その代わりに、水素パージはフッ化物イオンの効果的な除去剤である。この結果は、本質的にフッ化物イオンを含まないムライトハニカム支持体である。

【0019】ここで述べた多孔性ムライト物品を製造する方法は、このルートによって、非常に高い熱ショック耐性を有する形のある物品を比較的低いコストで製造することができるので、殊に魅力的である。これらの物品は軽重量でありそして非常に高いクリープ耐性を有する。本発明によれば、複雑なまたは薄い形を有する物品を比較的容易に製造することができる。例は、ハニカム形、波形シート、網形(櫛形)片、フォーム、ドーナツまたは、フィルター、触媒基体、粒子トラップ若しくはその他の機能的な目的物として役に立つために選ばれた任意のその他の所望の機能的な形である。これらの物品は、クラッキング無しでネットに近い形に作られるか及び/または広く機械加工され得る。高い粗さを有する触媒基体の壁を製造することができ、そして高い比強度(強度/密度)のムライト物品を何ら残留するガラスの相が存在すること無しで達成することができる。

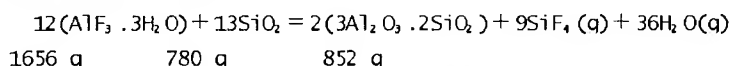
【0020】耐火物触媒支持体例えば米国特許3,565,830(引用によって本明細書中に組み込まれる)中に述べられた支持体は、本発明の有利な利用を構成する。本発明に従って製造されるムライト支持体は、触媒的に活性な酸化物、例えばアルミナによって容易にコートされ、そして次に触媒例えば引用特許中で述べられたものによる使用のために白金族金属によって含浸されてよい。

【0021】耐火物触媒支持体はまた、例えば米国特許3,928,961及び4,893,465(引用によって本明細書中に組み込まれる)中に述べられた触媒的に支持された熱燃焼に向けられた方法(カトコム)のために必要とされる。本発明に従って製造されるムライト触媒支持体は、これらの特許において述べられたもののような触媒燃焼方法における使用のために例外的に十分に適している。

【0022】本発明に従って前駆体混合物によって製造された二つの物品は、熱処理によってお互いに接合することができる。二つの類似の物質の間に良好な接合を製造することは利点を有する。ある種の触媒的な応用は、大きなサイズのハニカム片を要求する。ジーゼル粒子フィルターは、径が約12インチまたはそれ以上でよい。ハニカム形の物品の大きな片は、触媒的な燃焼の応用のために必要とされる。このように大きな片の押出は非常に困難である。この物質から作られた二つの物品の間の接合は良好な品質を有するので、大きな片は、より小さな押出した部品を接合することによって組み立てることができる。例えば、シリンダー状ハニカム材料は、四分の一の円のシリンダーの四つの片を融合することによって組み立てることができる。この方法においては、グリーン粒子のフッ化アルミニウム、二酸化ケイ素及びバインダ混合物の数個の小さな片を、燃焼の前に完全な接触に置くことまたはより小さな未燃焼の片と一緒にプレスすることのどちらかによって接合し、その結果燃焼によって、比較的一層複雑な形の大きな物品を生成させる。実施例4及び16を参照せよ。接合体(joint)を生成させるためにトバズ反応物、例えば実施例16によって作られた物品は、増加した密度のために好ましい。

【0023】本発明の純粋なムライトセラミックは、非常に高い融点(>1880°C)を有する。ホイスカーから成る物品の製造は殊に簡単できれいな方法である。何故ならばムライトまたはその他のホイスカーを分散させる必要はなく、前駆体混合物から作られた形のある物品の加熱の間にこれらのホイスカーが生成され、かくして吸い込まれ得るホイスカーに伴う健康及び安全の問題が回避されるからである。

【0024】粘土はまた、ハニカムの押出性を改良するために小量で使用することもできる。粘土は、シリカまたはフッ化アルミニウムまたは相互連結したトバズのい*



である。全部で2436gの固体は852gの固体ムライトを生成させる。この数は、65%の出発固体が反応してガス状生成物を生成させることを示唆する。しかしながら、付加的な多孔度は、これらの反応物を新しいネットの形の物品に結合させる際に使用される薬剤から誘導される揮発性副生成物の放出によって賦与される。かくして、これらの反応物は、好ましくは2~8重量%の

*ずれよりも可塑性である。粘土添加を伴う押出物混合物の増加した可塑性は、押出の容易さを増進する。このような粘土は、乾いた混合物に添加する、またはバインダ溶液中に落とし入れることができる。適当な粘土は、例えば、ベントナイト、アタパルジャイト、バリゴルスカイト、モントモリロナイト、パイロフィライト及びカオリンを含む。

【0025】本発明の別の面は、トバズへの転化に先立ってそしてトバズをその他の反応物と混合してムライトホイスカーを生成させるのに先立って反応物を粉砕することによってムライト物品の強度を改良することを含む。約45ミクロン未満の粒子サイズへの反応物の粉砕は、ムライト物品の圧縮強度を改良することができる。このような粉砕または粒子サイズ減少は種々の方法によって実施することができ、ボールミルは比較的便利なよく知られた方法の一つである。ボール混合もまた、相互連結したトバズ結晶のスバゲッティ状押出物を、相互連結したトバズの小さな、例えば45ミクロンより細かい粒子に減少させるために役に立つであろう。

【0026】最後に、当業者によって認められるように、ホイスカーの処理は、由々しい健康上の危険を作り出す潜在性を有する。本発明の製造ルートにおいては、ホイスカーは高められた温度での粉末からその場で生成されそして相互連結したままに留まる。かくして、本発明の主題である製造ルートの間には放たれたホイスカーを取り扱う必要はない。

【0027】以下は、本発明の実施において使用される成分を選択する際に考慮されるべきファクター、殊に本発明のムライトホイスカー生成物のマイクロ構造及びマクロ構造に影響を与えるファクターの詳細な説明である。

【0028】本発明者らの共に継続中の出願(07/386,186)のムライトホイスカー物品は、機械的に相互連結したムライト単結晶ホイスカーから作られていてそして低い弾性率を有する。低い弾性率は、主に生成物の非常に開いた性質に起因する。式(1)に従ってフッ化アルミニウム三水和物及びシリカを反応させることによって作られる物品は、80%またはもっと多孔性である。典型的な反応においては：

【0029】

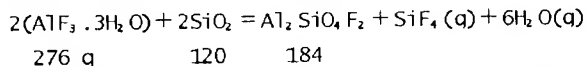
【化2】

重量比でバインダ、好ましくは有機バインダ、例えばメチルセルロースと混合される。液体バインダ/可塑剤、好ましくは水を10~30%の、そして典型的には約20%の重量比でこの混合物に添加し成形を容易にする。次にこの混合物を、数個の利用できる混合技術の一つ、例えばバグミリング及びそれに続くダイオリフィスを通しての混合物の押出を使用することによって練り粉

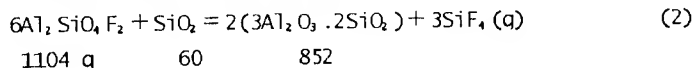
(dough) に均質化してハニカムの形を生成させる。次に、このハニカムを乾燥しそして炉の中で燃焼してムライトへの反応を完結させる。

【0030】反応(1)によって得られる押出された坯土は、決して100%密ではない。分散の品質、粒径分布、押出圧力、ダイの形及び幾つかの押出パラメーターに依存して、坯土中に幾らかの多孔度が存在するであろう。坯土の多孔度は、U. S. 4, 984, 766のグリーンディスクの多孔度よりも顕著に少ない1~15%の間を変動するであろう。グリーンハニカム中の5%の多孔度(即ち、実際の密度は理論的な密度より5%少ない)を仮定しそして反応物固体の20%及び5%の水及びバインダ含量を仮定すると、燃焼した片の密度はムライトの理論的密度の23%であると予期される。例として、1656gのフッ化アルミニウム三水合物、780gの二酸化ケイ素、487gの水及び122gのバインダを混合しそしてハニカムを生成させ、次にこのハニカムを燃焼して852gのムライトを得る。生成物は元の重量の僅かに28%である。5%の本来の多孔度と合わせると、このムライトホイスカーハニカムは約23%が密でまたは約77%が多孔性である。この計算は、本発明者らの共に継続中の特許出願の燃焼したハニカム片は80%多孔性であることを示唆する。測定はこの推定を確認する。

【0031】ムライトホイスカーハニカムの製造中に含まれる非常に重要なファクターは、燃焼したハニカムは、坯土がその元の重量の顕著な部分を失うということである。もし反応から得られるムライトのマイクロ構造が、ムライト粒子が密でかつ等軸的、即ち、多かれ少なかれ三次元において等方性であるようであれば、各々の粒子の間に強い結合性が存在しない可能性がある。強い三次元結合性の欠如によって、元のハニカムの形は保留されない可能性がある。この生成物は、燃焼に際して放れた粉末の形に戻り、そしてハニカムの形から崩れるであろう。図2~4において示されるような特異なマイクロ構造のために燃焼に際して堅いハニカムの形が得られる。ムライト結晶はホイスカーの形で生成される。各々のホイスカーは、図4中に示されるように分岐されている密な単結晶性であり、これらのホイスカーはもう一つに機械的に接続されていて、三次元の堅い物体を作る。ホイスカーは異方性である。それらのアスペクト比*



を経由して600~800℃の温度で成形される。この反応によって成形されたトバズ結晶は、ずんぐりしているかまたは棒状でそして相互連結している。より高い温度では、トバズは、シリカと反応して以下の反応を経*



*は高く、一般的に100またはそれ以上である。相互連結したホイスカーから作られた三次元物体は、80%またはそれより多い空隙空間を有しそしてなお堅い可能性がある。水和されたフッ化アルミニウムルートから作られたムライトのこの特性は特異である。単または多結晶性ではあるが殆ど全くまたは全く異方性を持たない等軸的である任意の密な固体のムライト粉末は、80%の空隙空間を有する三次元の堅い物体を製造することができない。マイクロ構造の高度に開いた性質は、望ましい低弾性率に導く。多孔度は、一般に、セラミック物質の弾性を減少させる。弾性率と多孔度との間の十分に理解された関係はないが、数個のモデルが開発されてきてそして文献中に存在する。一つのモデルは、

【0032】

$$[\text{数2}] E = E_0 \cdot e^{-bp} \text{または} E = E_0 \cdot \exp(-bp)$$

[式中、 E_0 は、100%密な物体の弾性率であり、 P は、多孔度であり、 b は、実験的な定数である]によって述べられる。この関係は、 E が多孔度につれて顕著に減少することを示唆する。カトコム基体においては、低い E 値が望ましい。より低い E は、より低い熱ショック感受性を意味する。その個別の粒子の高度に異方性な性質のために80%またはそれより多い空隙空間で生成させることができ、そしてこれらの粒子が相互連結されて物体に堅さを与える密な固体単結晶から成る物質は、その例外的に低い弾性率のためにカトコム用途のための良好な候補である。

【0033】しかしながら、基体の強度はもう一つの重要なパラメーターである。より強い基体は、使用の間の使役に生き延びる一層のチャンスをも有する。反応

(1) から得られるムライトホイスカー物質は弱い。本発明者らの共に継続中の出願は、その反応によって得られる基体を数個のルートの一つによってまたはそれらの組み合わせによって強化することができる。しかしながら、これらのルートのいずれも、相互連結したトバズの集塊からムライト結晶を成長させることによって得られる多数の利点を提供することはない。

【0034】本発明に従って、棒状トバズ結晶、好ましくは相互連結したトバズ結晶をこの混合物に添加する。相互連結したトバズは、好ましくは、以下の式:

【0035】

【化3】

* 由して相互連結したムライトホイスカーを生成させる。

【0036】

【化4】

反応2は、重量の損失が約27%であることを示唆する。この数は、反応1から得られる数よりも顕著に低い。かくして基体が反応2を経由して作られる場合には、相互連結したムライトホイスカー生成物は、図9及び10中の顕微鏡写真中の比較によって示されるようにずっと一層密である。それ故、トバズから得られるムライト基体の強度は、フッ化アルミニウム三水和物及びシリカから得られる強度よりも高い。

【0037】上で記したように、密度を増加させることは弾性率を増加させ、これは次に熱ショック感受性を増加させる。かくして、密度及び強度の間に兼ね合いが存在する。上の式を固体物体中の熱応力を含むファクターの関係のために書き直すと、熱ショック感受性のための生成物の最適化は σ/E 比を最大にすることによって達成されることを計算することができる。

【0038】このもっとも密なムライトホイスカー生成物は、反応(2)によって得ることができ、そして本明細書中では以後T-100と名付けられ、これはこの生成物が相互連結したトバズ及びシリカだけを使用することによって製造された相互連結したホイスカーから成ることを意味する。反応(1)によって得られる生成物は、元の反応混合物にトバズが添加されなかったので、T-0と名付けられる。T-25生成物は、反応(2)によって指示された適当な量のトバズ及びシリカが反応(1)によって指示されたフッ化アルミニウム三水和物及びシリカの混合物に添加され、その結果、燃焼すると、25%の相互連結したムライトホイスカーが、添加されたトバズ粉末とシリカとの反応(反応2)によって得られ、一方残りのホイスカーは水和されたフッ化アルミニウムとシリカとの反応(反応1)から生じることを意味する。

【0039】ムライトホイスカー物質に関する理論的な多孔度含量(porosity contents)は、数個の仮定即ち：

- 押出されたグリーンハニカムが95%密である、即ちそれは5%の多孔度を保留する；
- 押出されたグリーンハニカムは重量で5%の有機バインダを有する；
- 押出されたグリーンハニカムは固体反応物の重量で全部で20%の水及び5%の液体可塑剤を有する；

これらを仮定を基にして、理論的多孔度含量は、

物質	多孔度, %
T-0	77
T-25	73
T-50	67
T-75	59
T-100	46

である。

【0040】これらの計算された多孔度の値は、ムライ

トホイスカーハニカムがそれらのトバズ含量を増すにつれて一層密になることを明瞭に示す。これは、より多くのフッ化物が $Al_2SiO_4F_2$ 中でよりも $AlF_3 \cdot 3H_2O$ 中で失われることそしてまた含水フッ化アルミニウム分子中に3モルの水が存在し、一方無水トバズ中には水が存在しないという事実起因する。高温ではフッ化物中の水は、蒸発し、反応性成分混合物からの顕著な物質損失を引き起こすであろう。またフッ化物はより高温でさえ失われ、固相からの付加的な損失を引き起こすであろう。かくして、出発混合物のフッ化アルミニウム三水和物含量が減少する(即ちT-数が増加する)につれて、物の損失はより少なくなりそして最後の生成物はより密になるであろう。本発明の範囲内では、トバズ(T)含量が式 $T-X$ [式中、Xは0よりも大きい]によって規定される混合物から生成物が製造される。T-25ないしT-100物品(約50%ないし75%多孔度)が好ましく、そしてT-50ないしT-100(約45%ないし70%多孔度)が特に好ましい。

【0041】反応性混合物へのトバズの添加だけが、ハニカムの密度を増加させるただ一つの方法ではない。しかしながら、トバズは、高密度化された物体がなお相互連結したホイスカーから実質的に完全に成る物体の形でいるので特異的である。

【0042】かくして、相互連結したムライトホイスカー基体を高密度化しそして強化するためのもう一つの手法は、燃焼の後でその重量を増加させることである。この技術は、トバズ反応物から本発明に従って得られるムライトホイスカー生成物をさらに高密度化するために使用することができる。高密度化は異なる技術によって達成することができる。一つは浸透(infiltration)である。この場合には、燃焼したムライトホイスカーハニカムに浸漬によってスラリーまたは類似物を浸透させる。次にこの組立体を乾燥しそして引き続いて焼する。このスラリーの組成は、アルミノシリケート、または粘土を含むアルミニウム若しくはケイ素ベースの化合物の任意の形でよい。ムライトを生成させるために化学量論的である割合のアルミナシリカゾルの混合物の使用が好ましい。次にこのスラリーを乾燥しそして適当な焼結温度、時間及び雰囲気条件で焼する。このか焼した基体は、未コートした基体よりも密でそして多分より強い。スラリーの代わりにコロイド溶液もまた使用することができる。化学的気相堆積、化学的気相浸透、スパッタ堆積または任意のその他のコーティング技術もまた高密度化にとって適当である可能性がある。もう一つの高密度化ルートは、反応性成分を高密度化助剤または充填剤とブレンドし、そして次にこの混合物を押出し、乾燥しそしてハニカムをか焼することである。これらの添加剤は、アルミナ、シリカ、ジルコニアまたはムライト粉末、ムライトホイスカーまたは任意のその他のケイ素、アルミニウム若しくはジルコニウムベースの、粘土を含

む化合物でよい。説明的な例は、反応混合物の一部として添加剤例えば粘土、アルミナ、ムライトまたはシリカゾルと共に作られたムライトホイスカー生成物を製造すること、そしてトバズ前駆体を有するホイスカー生成物に適用することもできる燃焼ハニカムの上の浸透ビヒクルとしてムライト前駆体を使用することを示す。

【0043】しかしながら、高密度化は、より高い弾性率が熱ショック感受性を増加させるので、弾性率を増加させ、これは望ましくない。かくして、強度と熱ショック感受性の間の兼ね合いを、適切な強度及び熱ショック耐性の両方を有するハニカムを製造するために計らねばならない。

【0044】基体のためのもう一つの重要な物理的要件は、高い温度強度及び耐久性である。カトコム基体は、高い温度例えば1250℃及びそれ以上で安定な条件においてそして長い期間の間、運転される。それはまた、安定な応力レベルにさらされる。流れるガスの圧力は10気圧ほどの高さでよい。圧力は、基体の面の上の応力として作用する。かくして、クリープ、即ち高められた温度での応力下での物質の時間依存変形の条件は、カトコム応用中に存在する。物質の選択はこの点に向けられるべきである。この物質は、高められた温度での十分な強度を有するべきであるがまた耐クリープ性でなければならない。

【0045】実施例6は、T-0物品に関して1300℃では強度における僅かに10%の低下が観察されたに過ぎなかったことを示す。T-0のサンプルが1400℃で試験された時に、この低下は室温強度の25%に限られた。このムライトホイスカー物質は短い期間における高温に耐えることができ、そしてこれはT-0ないしT-100範囲の物品から予期されることがこの実施例から明らかである。これは、ムライトの融点が約1800℃でありそしてこれらの物品のすべてが、それらが完全にムライトから成るように製造することができるので予期される。市販のムライト生成物の殆どは、1300℃を越える温度での使用を限定されてきた。これは、ムライトの粒子境界に沿って普通に見られそしてムライトセラミックを製造する際に一般的に使用される焼結技術のために存在するガラス状(glassy)相の粘性変形のためである。このガラス状粒子境界相は、安定な応力下で運転される時に高められた温度で粘性が少なくなる。顕微鏡的に起きる粘性の弛緩(relaxation)は、高い応力濃度領域で損傷されたゾーンを作り出し、粒子境界滑り、空隙成長等を引き起こす。粘性(viscous)クリープと呼ばれるこれらの時間依存変形現象は、物質を弱くしそして、それが低い応力レベルで運転される時でさえそれを実際に破損に導く。ムライトホイスカーに対して為されたTEM顕微鏡検査は、各々の別々のホイスカーが単結晶性でありそして二つのホイスカーがつながる領域はガラス状相を含まないことを

示した(図4及び図5)。かくして、ムライトホイスカー物質は、慣用のムライト生成物の殆どと比較して実質的に一層耐クリープ性である。

【0046】長期破損のもう一つの形は、腐食関連である。高温では、種の原子移動性、または拡散性は、腐食または応力腐食を引き起こすことを増加させる。これらの現象は、さもないければ良好な性質例えば高強度、熱ショック及びクリープ耐性を有する耐火物質の使用を制限する可能性がある。基体からの若しくは基体への種の拡散に起因するウォッシュコート(washcoat)劣化、または粒子境界に向かう基体組成中に存在するカチオン性若しくはアニオン性種の偏析は、劣化の可能性のある原因の中の幾つかである。ムライト物質はここで利点を有する。ムライトは、酸化物のために非常に高度の共有結合を有する混合された酸化物物質である。Al、Si及びOの拡散性は低い。ムライトホイスカー物質は純粋でありそしてカチオン性添加剤無しで製造される。かくして、1または2族カチオンの拡散性は主要な問題ではない。ムライトホイスカー物質は、腐食関連の長期破損に耐える。

【0047】ガスタービンは、サイズ及び容量において種々である。幾つかのシステムは、径が22"ほど広い基体を要求する。このサイズは押出しするのが非常に困難である。大きな基体を製造する一つの方法は、より小さい基体を製造しそしてそれらを接合(join)することである。より小さなムライトホイスカー基体は、押出してそして接合してより大きな片を生成させることができる。ムライトホイスカー物質は比較的容易に接合することができる。実施例4は、ムライトホイスカー物品を接合してより大きな片を生成させることができ、そしてこれはトバズ誘導生成物を使用して達成することができることを示す。実施例16を参照せよ。トバズ誘導されたその場の接合は、かくして誘導されるムライトがより密でありそして接合がより強いであろうので好ましい。接合されるべき片の両方からホイスカーが成長しそして、お互いに機械的に接合してきれいな接合境界を生成させる。

【0048】基体の表面と中心との間の温度差がより大きくなるにつれて、サンプル上に誘発される半径方向の熱応力は増加する。誘発される応力が物質の強度に到達する時に基体は破断する。

【0049】温度差、かくして熱応力は、触媒装置のサイズに依存する。明らかに、より大きな径を有する装置(units)は、より大きな温度差及び熱応力を経験するであろう。熱ショックの厳しさは、一つのガスタービン製造機から別の製造機へと変化する。しかしながら、電力発生機のタイプ及びサイズに拘わらず、カトコム基体は、非常時の停止失態(trips)に生き延びるように設計しなければならない。

【0050】上で与えられた熱応力に関する式は、変数

例えばE、 v 及び α が、与えられたTでの誘発される熱応力を決定する際の重要な物理的パラメーターであることを示す。候補物質は、高強度、低弾性率及び熱膨張係数を有し、その結果熱応力の大きさは低くそして物質の強度より小さくなり緊急時停止の間の破損を回避すべきである。

【0051】カトコムのような応用のための基体のデザインに影響を与えるマイクロ構造要因に加えて、カトコム中の触媒を運ぶ基体に関する多数の重要なデザイン要件がある。これらはマクロ構造要因である。支持体は、径が2"のような大きなサイズで製造されねばならない；それは、均一な断面を持たねばならない；それは、70%またはそれ以上のような高い開いた前面の面積を所有しなければならない。

【0052】タービンの面を横切って入ってくるガスの運動量プロファイル（質量 \times 速度）は、システムの適切な機能のために均一でなければならないということは必須である。一定の運動量を維持するためには均一な速度プロファイルが必要である。ガスタービンを含む多くの応用においては流動流れの滑らかな速度プロファイルのためにハニカム構造が使用される。かくして、ハニカム構造に作られたカトコム基体は、入ってくるガス流れを改良すること及びその流れ均一性を維持することにおいてその他の形を上回る利点を有する。ハニカムのセルの壁における均一性もまた非常に重要である。ガスは、より大きなセルを通してより高い速度で流れるであろう。一つのセルから別のセルへの速度の変動は回避されるべきである。ハニカムは、多数の技術によって製造することができる。押出プロセスは、基体の面を横切る均一なセルサイズを生成させそして製造の好ましい方法である。カトコム基体を作るために使用される任意のその他の方法は、押出と適合するために均一なセルサイズを生成させねばならない。セルサイズにおける均一性は、均一な速度プロファイルを維持するためばかりではなくまた触媒の出口面を横切る一定の温度を維持するためにも必須である。ガス相は、それがタービンに到達する時に均一な温度プロファイルを持たねばならないことは運転条件のために必須である。燃焼の品質はセルサイズによって影響される。ウォッシュコートとガス相の間のガスのよどんだ膜として定義される境界層は、より大きなセルにおいてはより厚い。ハニカムの壁はシステムへの熱源である。ハニカム壁からガス相への熱移動は、境界層の厚さが増加するにつれてより硬くなる。物質移動に関しても同じことが当て嵌まる。かくして、より開いたセルにおいては反応はより遅い。ハニカム中に不均一性が存在する場合には、セルサイズにおける不均一性の結果として不均等な反応速度が生じるであろう。燃焼反応は発熱的でありそして熱を発生する。より小さなセルにおいてはより多い熱が発生し、基体の壁及びガス相の温度を増加させ、そしてこれはタービン運転条件のために望

ましくない。ハニカムの断面以外の均一な断面は、押出によってまたは幾つかのその他の方法によって得ることができる。一つの例は、同じ半径を持つ各々の円を有する円形ホールパターンを持つ断面である。このパターンはまた、均一なガス速度及び温度プロファイルを可能にするであろう。その他の何らかのデザインを上回るハニカムプロファイルの非常に重要な利点は、ハニカムプロファイルが入ってくるガス流れに対するより少ない背圧をもたらすであろうということである。最小の背圧を得ることは、カトコムの応用においては非常に重要である。より高い背圧は、結果としてシステムに関する燃料の不利益をもたらす、より高い圧縮力を引き起こすであろう。最小の圧力低下はシステムの効率を増加させる。エネルギーは、ガス相の膨張によってタービンに供給されそしてPV項によって特徴付けられる。圧力低下における増加は、結果としてタービンに供給されるエネルギーの量における減少をもたらす。

【0053】最後に、ハニカムにおいては、各々の壁の内側表面が触媒作用のために利用可能である。

【0054】理想的には、セルサイズは無限に小さくそして壁厚さは無限に薄くなければならない。しかしながら、実際には、壁をより薄くすると、押出は一層困難になりそしてまた基体の強度は減少する。それ故、カトコムの応用のために使用されるべきハニカムにおけるセルサイズ及び壁厚さは、エンジニアリングの制約の中で最適化されねばならない。

【0055】均一な断面を有する押出されたプロファイルは、カトコムの基体として好ましい構造である。何故ならば押出は、均一なガス速度及び温度プロファイルを形成しそして維持することにおいて必須である均一な断面を有するパターンを製造するからである。ハニカムの形が特に好ましい。何故ならばこの形状は背圧を最小にし、一方それは触媒作用のための高い利用可能な表面積を提供するからである。

【0056】カトコムのためのムライトホイスターハニカム基体は、例えばU. S. 4, 893, 463中に述べられたような、酸化パラジウムを含む種々の貴金属触媒と共に使用することができる。耐火物の無機バインダ及び触媒的に効果的な量の式 $P r_4 P d O_6$ の二元酸化物の混合物が推奨される。その教示が参照引用によって本明細書中に組み込まれる、1991年4月12日に出願されたU. S. 07/684, 631を参照せよ。

【0057】

【実施例】本発明を一層完全に例示するために、以下の実施例を与える。これらの実施例は、説明の目的のためだけでありそして本発明の限定として解釈されてはならない。

【0058】実施例1

この実施例は、T-0ハニカムの製造を例示する。24gのフッ化アルミニウム（アルドリッチ（Aldrich

ch)、 $AlF_3 \cdot 2.8H_2O$ を、123gの-325メッシュの無定形シリカ(サーマル アメリカン(Thermal American)、モンテビル(Montville)、NJ)に添加し、そしてボールミル中で24時間粉碎及び混合した。次にこの混合物をバッグミル中に入れ、そこで120mlの7%メトセル(Methocel)溶液を、混合の間にこのバッチにゆっくりと添加した。この混合は、押出可能なプラスチック物体が得られるまで続けた。次に、この回分量(charge)を、押出室に供給し、そして簡単なハニカムダイを通して押出し、そして約1 1/2"径及び2"長さの形状物を生成させた。これらの片のセル密度は、約11セル/平方インチであった。

【0059】多数のこのような押出された片を75℃でオープン中に入れ、その結果メトセルバインダはゲル化した。次にこれらの片を窒素が流れるチューブ炉中に覆いをかけないで置き、そして350℃に到達するまで10℃/分の速度で加熱した。これらの片をこの温度で1時間浸けそして1000℃に到達するまで10℃/分の速度で加熱した。次にサンプルを炉冷却し、数時間の過程にわたって室温を得た。これらのサンプル(本明細書中では1(a)と呼ぶ)の外観は、多孔性で、破損無しで取り扱うのに十分に強く、凝集性で、複合的でそして色がダークグレイであった。

【0060】一つのサンプルを、8℃/分の速度で1000℃に再加熱し、続いてそれを5℃/分の速度で1300℃に加熱した。このハニカム片をこの温度で6時間保持した。最後に、この片を25℃/分の速度でこの温度から室温に冷却した。このハニカム(本明細書中では1(b)と呼ぶ)は、外観が白く、極端に多孔性で、凝集性で、複合的で、破損無しで取り扱うのに十分に強くそして非常に軽重量であった。このハニカムの初期及び最終重量は、それぞれ26.13及び8.42gであった。

【0061】実施例1(b)におけるようにして製造された一つの片に、25℃/秒の速度で1000℃から600℃にガス燃焼炉中で熱ショックを与えた。視覚検査はクラッキングの証拠を示さなかった。同じ片に、それぞれ23.8、25.25、9、26.7℃/秒の速度で1100、1200、1300及び1400℃から600℃に引き続いてショックを与えた。各々のショックの後で、この片を目で検査したがクラッキングは観察されなかった。二つの3点曲げビームをこの片から切った。各々のビームの強度を、0.0075 in/分のクロスヘッド速度でインストロン装置(モデル4202)を使用して測定した。幅が二つのセルをそして厚さが一つのセルを有する多孔性ハニカム試片の強度は111 psiと測定された。このハニカム壁の見かけの密度は0.48 g/ccと測定された。

【0062】このハニカム物質のX線回折(XRD)パ

ターンは、図1に示されている。ガラス状相の証拠は観察されなかった。このパターンから明らかであるようにこの物質は非常に結晶性のムライトである。EDX分析を使用して行った化学分析は、これらのホイスカーがムライト組成(40.0%のAl、11.4%のSi及び48.6%のO)を有することを示した。

【0063】破碎表面の走査型電子顕微鏡写真(SEM)は、図2中に示すようにこの物質のミクロ構造を現わにする。この物質は基本的に開いた三次元ホイスカー構造であり、そして相互連結したホイスカーのサイズは径で0.05~10ミクロンまたはそれより大きい範囲である。個別のホイスカーは、非常に滑らかな表面を有して非常に結晶性であるように見える(図3)。これらのホイスカーの透過型電子顕微鏡写真は、それらが非常にきれいな境界を有して分岐及び相互連結されていて、相互連結のサイトではガラス状相を殆ど全くまたは全く見せないことを示した(図4)。

【0064】これらのハニカム片は機械加工できた。3/32ドリルビットを有する電気ドリルを使用して四つの穴をドリルで開けた。これらの穴はお互いに1/4"離れていた。これらの穴の回りには明らかなクラッキングはなかった。

【0065】実施例2

水和されたフッ化アルミニウム、シリカ、メトセル及び水から成るグリーン物質のディスクを、乾燥プレスして5~9mmの間を変動する高さを有する径が13mmの形状物にした。 AlF_3/SiO_2 比を2/0.968に維持した。これらのディスクを1400℃で流れる窒素中で燃焼した。ディスクの圧縮強度を、0.0075 in/分のクロスヘッド速度でスクリー駆動インストロン装置(モデル4202)を使用して評価した。平均強度は310±56 psiとして得られた。高められた温度試験は、それぞれ306±49、243±31及び220~±37 psiの、1200℃、1300℃及び1400℃での圧縮強度を示した。

【0066】実施例3

各々45ミクロンのトップサイズを有するフッ化アルミニウム水和物及びシリカ粉末を、ジルコニアボール媒体を使用するアイガー(Eiger)ミル中で無水エタノール中で別々に粉碎した。この点での水のない環境中でフッ化アルミニウムの取り扱い、流動性粉末を維持するために重要である。次にこれらの粉末を10ミクロン未満に粉碎しそしてオープン乾燥しそして上で述べたアイガーミル中でエタノール中で12:13のモル比で混合した。ボール媒体は使用しなかった。次にこの化学量論的な混合物をオープン乾燥した。0.2%溶液の形のメトセルを手動的にこの混合物に添加した。ディスクを生成させ、オープン中で乾燥し、次に流れる窒素中で1400℃で燃焼した。これらのディスクの室温圧縮強度は667±41 psiであった。結果として45ミク

ロンより細かい初期粉末をもたらした、反応物の上で述べた予備粉碎は、かくして多孔性ムライトディスクの強度を改良した。

【0067】これらのディスクの上の背圧測定は、それらを通して窒素を流すことによって実施した。背圧は、サンプルディスクに平行に置かれた差動圧力ゲージを使用して測定した。入ってくるガスの流速を注意深く監視した。流速が増加するにつれて背圧が増加した。予期したように、より厚いサンプルはより高い背圧を示した。フィルター物質の透過係数をダルシー (Darcy) の式を使用して計算した。その値は、 $3.86 \pm 1.12 (\times 10^{-12}) \text{ m}^2$ と測定された。

【0068】実施例4

フッ化アルミニウム水和物及びシリカ粉末を粉碎しそして実施例3中で述べたようにしてディスクを製造した。二つのディスクをお互いのトップの上に置きそして1400°Cで流れる空气中で燃焼した。図5は燃焼後の二つのディスクの間の界面を示す。接合ゾーンは約20ミクロンである。より暗い色の背景は、顕微鏡のためのサンプル製造において使用されるエボキシである。ホイスキーは各々のディスクから成長しそして二つのディスクを接合した。この接合は均一に見えそして境界にはガラス状相が見られない。

【0069】実施例5

フッ化アルミニウム水和物、シリカ、メトセル混合物を、実施例3において述べたようにして製造し、11セル/平方インチのダイを通して押出してハニカムを生成させ、そして1400°Cで流れる窒素中で燃焼した。

【0070】次にムライト前駆体ゾル混合物を、15gの26%シリカ及び4%アルミナゾル混合物 (NALCO ISJ-612) 並びに93.3gの10%アルミナゾル (NALCO-ISJ-614) を使用して製造した。このゾル混合物を、磁気攪拌機を使用して4日間攪拌した。次にこのハニカム片をゾル混合物中に二回浸漬し、120°Cで乾燥しそして再び二回浸漬し続いて120°Cで乾燥した。次にハニカムを1400°Cに燃焼しそして冷却に際して秤量した。10%の重量増加が記録された。繰り返した例は、20%またはそれ以上までの重量増加を示し、燃焼したハニカムの高密度化が容易に達成できたことを示した。

【0071】実施例6

ムライトホイスキー物質の二つのサンプル形状体を製造した。これらは、簡単なハニカム (1.5インチ径で、11セル/平方インチ) 及びディスク (13mm径) であった。見かけの密度を、重要なパラメーター例えば強度及び背圧に対する多孔度の影響を観察するために変化させた。これらのサンプルは、グラファイトを混合物中に添加し、このグラファイトを600~800°Cの温度範囲で燃焼し去り、結果として増加した多孔度を生成させることによって製造した。

【0072】1) 強度

数個のディスク (13mm径) を乾燥プレスによって製造した。サンプルを1300°Cで12時間窒素中で熱処理した。燃焼したディスクの平均圧縮強度は310psiであった。比強度 (強度/密度) は16610インチであった。グラファイトを使用して製造されるより大きな多孔度を有するサンプルは、図6中で図示するようにより低い強度を有していた。

【0073】2) 耐久性

10 試験温度の関数としての強度を図7中に示す。室温強度は1200°Cで維持された。1300°Cで10%の低下が観察された。1400°Cで強度は、室温で得られたものより25%しか小さくない220psiであった。この物質はこの温度でなお全く使用可能であった。図8は、試験温度の関数としてのディスクの相対堅さ (stiffness) を示す。これらの値は、荷重対時間の曲線の弾性部分の傾斜を測定することによって得られた。

【0074】3) 熱ショック耐性

20 1300°Cで燃焼した一つのハニカム片に、約25°C/秒の速度で1000°Cから600°Cにガス燃焼炉中で熱ショックを与えた。視覚検査はクラッキングの証拠を示さなかった。同じ片に、同じ速度で1100、1200、1300及び1400°Cから600°Cに引き続いてショックを与えた。各々のショックの後で、この片を目で検査したがクラッキングは観察されなかった。第二のハニカムに25°C/秒の速度で5サイクル1300°Cからショックを与えところ最後に破損した。XRD分析は、この片が、高温相変態のために有害であると预期されるクリストバライトをその中に有していたことを示した。一層厳しい熱ショック実験をその他のハニカムサンプルに関して実施した。一つのサンプルは、約280°C/秒の速度での100及び1300°Cからの水急冷に生き延びた。微小な割け (spalling) がシリンドラの周囲に沿って観察された。

【0075】実施例7

40 市販のか焼されたカオリン粘土 (サチントン (Sattintone) #5、エンゲルハルト社によって販売されている細かい粒径のか焼されたカオリン) を、粉末化されたAlF₃水和物 (5.52gのAlF₃、1.80gのSiO₂、2.22gの粘土及び0.48gのメトセル) と混合し、ペレットにプレスしそして窒素中で1300°Cに燃焼した。XRDの結果は、最終生成物が主にムライト、α-アルミナ及び微量のクリストバライトであることを示した。クリストバライトの存在は熱ショック耐性を損なう可能性があるため、初期粉末混合物にアルミナ粉末またはフッ化アルミニウム水和物を添加することによって燃焼した生成物中の過剰のシリカを補償しそしてそれによって100%ムライト組成物を得ること

50 は有利である可能性がある。

【0076】実施例8

13 gの市販の細かい粒径の含水カオリン（エンゲルハルトASP-172）を、ピーカー中の465 mlの水に添加した。次にこのピーカーを90℃に加熱し、それに続いて内容物をブレンダーに移し、その中でこの混合物を低速で攪拌した。乾いたメトセル粉末、65 gを添加して14%メトセル溶液を製造し、そしてこの混合物を冷却及び冷凍した。

【0077】それぞれ297.5及び143.9 gのフッ化アルミニウム水和物及びシリカ粉末を、ボールミル
10 ジャー中で混合しそして一晩ブレンドし、乾いたフッ化物／シリカ混合物をバッグミルし、145.2 gの上で述べたメトセル溶液をミル粉碎の間に添加した。30分のバッグ粉碎の後で、この混合物を、ピストン押出機を使用して平方インチあたり約50セルのハニカム形に押出した。この混合物は、メトセル混合物への粘土添加無しで押出されたものよりも柔らかくそしてずっと一層容易に押出された。粘土添加は、凝集性の複合的な片を押出するために必要とされる水の量を減少させた。

【0078】実施例9

この実施例は、中のただ一つのアルミニウム源としてトバズを使用するムライトホイスカーハニカム（T-100）を製造するための方法を述べる。

【0079】348.5 gの量のフッ化アルミニウム三水和物を、151.5 gの、サーマル アメリカーン（Thermal American）、モントビル、N. J. からの無定形の無水の融解した無定形二酸化ケイ素（-325メッシュ）とバッグミル中で混合した。この混合物に、21.6 gの乾いたメトセル^(R)メチルセル
20 ロースを添加した。この混合物を15分間バッグ粉碎した。全部で130 mlの脱イオン水をこの混合物に添加した。バッグ粉碎をさらに30分間続けた。次にこのペーストを、ピストン押出機を使用して1/16" 開口を有する多段ダイを通して押出してスバゲッティの形にした。次に未被覆の押出物を、12時間750℃で流れる空气中で燃焼した。燃焼に際しての重量損失は52%であった。XRD分析は、燃焼した生成物中のただ一つの結晶性相がトバズであることを示した。全部で441 gの上で述べたようにして製造したトバズを、エチルアルコールである液体媒体と共にボールミル中で24 gの二
40 酸化ケイ素（上で使用されたのと同じもの）と混合した。24時間ボールミル粉碎した後で、この混合物を濾過しそして乾燥した。この乾燥した混合物を、23 gのメトセル20-213 バインダと共に混合しそしてバッグミル中で混合した。全部で140 mlの水を添加して押出可能なペーストを製造した。次にこの混合物を、ピストン押出機を使用して50 c p s i の1.5" のダイを通してハニカムの形に押出した；壁厚さは約0.9 mmであった。次にこれらのハニカム片を、10℃/分で350℃に上げ；350℃で7時間保持し；10℃/分
50

で1000℃に上げ；8℃/分で1300℃に上げ；5℃/分で1400℃に上げて90分間保持する加熱スケジュールを使用して流れる空气中で燃焼した。次にこの炉を25℃/分で1400℃に冷却してムライトを製造した。最後の押出物は、フッ化アルミニウム及びシリカを押出しすることによって得られたものよりも強かった。

【0080】図9及び図10は、それぞれ、このトバズ製造されたハニカム及びフッ化アルミニウム三水和物とシリカ単独とを燃焼することによって得られたもののミクロ構造を示す。この実施例のトバズルートによって製造された物質中に存在するより密な相互連結したホイスカーネットワークは、これらの図の比較から明らかである。

【0081】これらの片は大きなクラックを有しそしてそれ故多孔度は測定しなかった；しかしながら、類似の実験においては35%の重量損失が観察された（実施例11参照）。生成物の表面積（BET）は1 m²/gであつた。ホイスカーのアスペクト比は100：1よりも大きかった。ホイスカーは100%密である。ホイスカーのSEM顕微鏡写真を参照せよ。

【0082】類似の試験を、ピーク温度として1300～1500℃に窒素及び空気燃焼することによって実施した。結果は、生成物における差を示さなかった。一層の比較の目的のために、図11は、極小球カオリンをムライトに燃焼しそして遊離のシリカを浸出することによって製造されたムライト物品のミクロ構造を示す。極小球の表面上の粒子は、約0.1ミクロ径を有し3：1のアスペクト比を有するシガー形である。

【0083】実施例10

この実施例は、トバズ誘導されたムライトホイスカーハニカムを、押出助剤としてグリコール可塑剤を使用して押出することによって製造することができることを示す。

【0084】トバズ／シリカ混合物を、実施例9中で述べられたようにして製造した。ポリエチレングリコールを、1重量%未満の量で乾いた混合物に添加した。全部で5%の乾いたメトセルバインダを添加した。全部で110 mlの水を添加して押出可能なペーストを製造した。次にこの混合物を、実施例9中で述べたようにして押出しそして燃焼した。ハニカムの外観及び性質は、実施例9中で述べたのと同じであった。燃焼に際しての重量損失は35%であった。

【0085】実施例11

この実施例は、トバズをフッ化アルミニウム三水和物及びケイ素混合物に添加し、ハニカムの形に押出しそして燃焼して相互連結したムライトホイスカーハニカムを製造することができることを示す。この実施例においては、30%のムライトホイスカーがトバズ及びシリカの
50 反応から生成され、一方残りはフッ化アルミニウム三水

和物及びシリカの反応からその場で生成された。

【0086】249gのフッ化アルミニウム三水和物、120gの二酸化ケイ素及び71gの実施例9中で述べたようにして製造したトバズをブレンドすることによって乾いた混合物を製造した。26gのメトセルバインダをこの乾いた混合物に添加した。全部で107mlの水を添加しそして40分間こねた。次にこの混合物を、ピストン押出機を経由して50cpsiのダイを通してハニカムの形に押出した。次にこれらの押出物を空気中で1400℃で燃焼した。燃焼に際して55%の重量損失が観察された。生成した押出物はすべて相互連結したムライトホイスカーから成り、その30%はトバズ及びシリカの反応によって生じた。これらのホイスカーの残りは、フッ化アルミニウム及びシリカの反応によって生成された。このハニカムは、T-0（初期の乾いた混合物にトバズを添加しなかったもの）である実施例1中で述べたハニカムよりも一層密でかつ一層強かった。実施例11の生成物は、30%のホイスカーが初期混合物に添加されたバー状トバズから生じたのでT-30と名付けられる。実施例9及び10はT-100生成物（即ち、初期混合物中に AlF_3 、 $3H_2O$ を使用しなかったもの）の製造を述べている。トバズとシリカだけがハニカムを製造するために使用された。

【0087】反応混合物中のより高いトバズ含量を使用する時に強度及び密度はより高いが多孔度はより低いことが見出された。

【0088】実施例12

四成分の乾いた粉末混合物を、バッグミル中でブレンドした。この混合物は、249gのフッ化アルミニウム三水和物、120gの溶融シリカ、71gの実施例9中で述べたようにして製造されたトバズ、及び22gの乾いたメトセル粉末から成っていた。ポリエチレングリコール（ダウ ケミカルのポリグリコール（Polyglycol）E-400）を、乾いた物質の0.5重量%の量でこの混合物に添加した。91mlの容量の水をこの混合物に添加しそして45分間こねた。第二バッチは、ペーストのサイズを二倍にして同じ手順に従って製造した。両方のバッチを二軸スクリュウ押出機に供給しそして64cpsi及び2" x 2" のハニカム片を押出した。押出物の幾らかを空気乾燥し、一方残りを慣用のキッチンタイプの電子レンジ中で中庸の熱で乾燥した。電子レンジ乾燥した片は、クラックがより少なく外側表面上はより滑らかであるように見えた。幾つかの片を、電子レンジの空洞の内側に置かれた1リットルのピーカー中に存在する水によって発生させられた水蒸気の存在下で電子レンジ中で加熱した。これらの片は、外側の上に最も少ない数のきず（flaws）を有していた。次にこれらの片を1400℃で燃焼して実施例11中で述べたのと同じ組成を得た。

【0089】実施例13

この実施例は、混合及び押出の両方が装置の同じ部分を使用して実施される二軸スクリュウ押出機を使用するT-50ハニカムの製造を述べる。フッ化アルミニウムは、フッ化アルミニウムとシリカとの反応の開始の前の高められた温度での揮発性フッ素損失を補償するためにT-50生成物を製造するために必要とされる化学量論的な量よりも少し多かった。

【0090】全部で24.4lbsのフッ化アルミニウム三水和物を、シグマミキサー中で15.7lbsの実施例9中におけるようにして製造されたトバズとブレンドした。この混合物を、73.8lbs/hrの速度で共回転する二軸スクリュウ押出機に重量損失（loss-in-weight）タイプのフィーダーを経由して乾燥供給した。100:15の比のシリカ（実施例1のと同じ）及び乾いたメトセルの混合物を、26.2lbs/hrの速度で同時に供給した。水/グリコール混合物（2.7%のグリコール）もまた独立にこの押出機に供給した。これらの粉末及び液体を、混合しそして、押出機の冷却されたバレルを通してそして2" x 2" 64cpsiのハニカムダイを通して運んだ。次にこれらの押出物を、種々の長さにスライスしそして実施例9中で述べたように水蒸気の存在下で空気中または電子レンジ中のどちらかで乾燥した。これらの押出物は、外側表面上にクラッキングを示さずそして、その50%がトバズ及びシリカの反応によって発生した相互連結したムライトホイスカーを生成させるために燃焼された。

【0091】実施例14

この実施例は、より強い生成物を生成させる形状物を製造するために無定形溶融シリカ粉末に置き換えてコロイドシリカを使用することができることを示す。9.6gの量の実施例9中で述べたようにして製造されたトバズ及び0.4gの乾いたメトセル粉末を、50重量%のシリカを含み残りが水である1.92gの含水コロイドシリカ（NALCO-1050）と混合した。水を徐々に添加しその結果このペーストは21%の水を有していた。次にこの混合物を、80℃で5000psiの圧力で1.25" の径のディスクにプレスした。次にこれらのディスクを、燃焼しそして約6.8x3.3mmの断面を有する曲げバーを作るために切った。これらのバーを、三点曲げ試験によって強度に関して試験するとこれらの強度は7000~9000psiの間で変化した。コロイドシリカを使用して作られたこの物質の強度は、無定形粉末シリカによって作られたそれよりも2000~3000psiだけ高かった。

【0092】実施例15

実施例9中におけるようにして製造した全部で450gのフッ化アルミニウム三水和物、シリカ/メトセル混合物及び-100メッシュのトバズを、シグマブレードバッグミル中で実施例13において使用したのと同じ比でブレンドした。この混合物に、水/グリコール混合物を

2. 7%グリコール溶液として添加し、そしてこの混合物を押出のために適当なペーストが得られるまでバッグ粉砕した。次にこのペーストを、1.5"径のハニカム形のプロフィルを得るためにラムプレスを使用して50 c p s i のダイを通してプレスした。次にこれらの片を、乾燥しそして反応物のムライトへの完全な転化のために1400°Cの温度で空気中で燃焼した。次に一つの片を、アルミナを基にした自動触媒ウオッシュコートを含む標準的な市販の貴金属によってコートした。次にこの片を、乾燥しそしてか焼して触媒ウオッシュコートの基体への接着を観察した。このウオッシュコートは、か焼の後で均一に基体に接着した。次にこの片を、診断の反応器を使用してC₇H₁₆酸化、SO₂からSO₃、COからCO₂、及びNOからNO₂のための触媒活性に関して試験した。この転化の結果を以下に表示する：

種	転化率
C ₇ H ₁₆ 酸化	37%
SO ₂ からSO ₃	23%
COからCO ₂	62%
NOからNO ₂	3%

これらの結果は、ムライトホイスカーハニカムは市販の貴金属ベースのウオッシュコートによってコートすることができ、そして基体上に堆積した触媒は炭化水素、CO、NO及びSO₂を酸化する際に活性であることを示す。また、ムライトホイスカー物質上に堆積された触媒も、活性でありそして炭化水素、CO、NO及びSO₂を酸化する。

【0093】実施例16

この実施例は、強く密な接合を生成させるためにトバズを使用して、より大きな片を生成させるために燃焼したハニカムの二つの片を接合するための方法を述べる。

【0094】実施例9中で述べたようにして、スバゲッティの形にホイスカー炉中で製造された55.2gのトバズを、アルミナボールを半分まで充填した200cc容量のボールミル中で3.0gの溶融シリカ（サーモ（Thermo）アメリカン、-325メッシュ）と混合した。水を添加してこれらのボールを覆い、そしてこの混合物を48時間粉砕して非常に細かな粉末懸濁液にした。次にこのスラリーを回収しそして閉じたジャー中に入れた。このジャーを7日間乱さなかった。ジャー中の内容物がゲル化したことが観察された。

【0095】100 c p s i 及びT-50組成を有する二つのムライトハニカム片を、ハニカム壁の方向に平行にスライスした。次にこのトバズ/シリカゲルをハニカム壁の両方の面の上に広げ、そして二つの片を一晩1kgの荷重の下でプレスした。次に接合した乾いた片を、12時間1400°Cに空気中でホイスカー炉中で燃焼した。この生成物は燃焼による固体接合を有するように見えた。

【0096】種々の変更及び装飾が、本発明の範囲及び

精神を逸脱すること無しに、本発明の一または複数の方法において為されることが可能である。本明細書中で開示された種々の実施態様は、本発明をさらに説明するための目的のためであり、本発明を限定することを意図しない。

【0097】本発明の主たる特徴及び態様は以下の通りである。

【0098】1) a) 一時的なバインダ、水和されたフッ化アルミニウム及び二酸化ケイ素の混合物を製造すること（ここでフッ化アルミニウム及び二酸化ケイ素の割合はトバズを生成させるためにほぼ化学量論的である）；

b) ステップ（a）からの該混合物をくっついた坯土に生成させること；

c) 揮発物を除去しながらステップ（b）からの該坯土を、該坯土が実質的に完全に相互連結したバー状トバズ結晶に転化するまで燃焼すること；

d) 該相互連結したバー状トバズ結晶を回収し、そしてそれらを、一時的なバインダと一緒に、二酸化ケイ素、二酸化ケイ素及び水和されたフッ化アルミニウム、並びに二酸化ケイ素、水和されたフッ化アルミニウム及びアルミナから成る群から選ばれた物質と混合すること（ここで該物質はムライトを製造するために実質的に化学量論的な割合で該トバズと混合される）；

e) ステップ（d）からの混合物をハニカムに生成させること；並びに

f) 四フッ化ケイ素を含む揮発物を除去しながら高められた温度で該ハニカムを、該ハニカムのムライトホイスカーへの実質的に完全な転化が起きるまで該揮発物が生成されるように、燃焼すること；のステップを有して成る相互連結したムライトホイスカーを含有して成るハニカム形の物品を生成させるための方法。

【0099】2) ステップ（c）においてトバズを約18：1の重量比で二酸化ケイ素と混合し、そしてステップ（f）におけるすべてのムライトを二酸化ケイ素及びトバズの反応によって生成させる、上記1に記載の方法。

【0100】3) ステップ（c）においてトバズを、ステップ（f）において生成されるムライトの一部がトバズ及び二酸化ケイ素の反応から誘導され、そしてその他の部分がフッ化アルミニウム水和物及び二酸化ケイ素の反応から誘導されるような割合で、二酸化ケイ素及びフッ化アルミニウム水和物との混合物中に生成させる、上記1に記載の方法。

【0101】4) フッ化アルミニウム三水和物：二酸化ケイ素：トバズの比が、それぞれ式：

【0102】

【数3】

$$1656(1-x/100):60+720(1-x/100):1104x/100$$

〔式中、 $0 < x \leq 100$ であり、そして x は二酸化ケイ素との反応性成分として添加されるトバズの反応から誘導されるムライトの重量%である〕によって決定される、上記1に記載の方法。

【0103】5) 約5~100%のムライトホイスカーがトバズから誘導される、上記4に記載の方法。

【0104】6) ステップ(a)におけるバインダがメチルセルロース及び水を含有して成る、上記1に記載の方法。

【0105】7) ステップ(d)におけるバインダがメチルセルロース及び水を含有して成る、上記1に記載の方法。

【0106】8) 該バインダ、トバズ及び二酸化ケイ素、またはトバズ、二酸化ケイ素及びフッ化アルミニウム水和物、またはトバズ、二酸化ケイ素、フッ化アルミニウム水和物及びアルミナがダイを通して押し出されて、ムライトへの反応に先立ってネットに近い形の予備成形されたハニカムを生成させる、上記1に記載の方法。

9) 該ムライトハニカムが貴金属触媒によってコートされる、上記1に記載の方法。

【0107】10) 該ムライトハニカムが過熱されたスチームによる処理によって本質的にフッ化物イオン無しにされる、上記1に記載の方法。

【0108】11) 該ハニカムが少なくとも一つの無機セラミック物質の添加によって高密度化される、上記1に記載の方法。

【0109】12) 該ハニカムがムライト前駆体ゾル混合物中の浸漬によって高密度化され、乾燥され、そして890℃を越える温度で燃焼される、上記1に記載の方法。

13) a) 一時的なバインダ、水和されたフッ化アルミニウム及び二酸化ケイ素の混合物を製造すること(ここで水和されたフッ化アルミニウム及び二酸化ケイ素の割合はトバズを生成させるためにはほぼ化学量論的である)；

b) ステップ(a)からの該混合物をくっついた坏土に生成させること；

c) ステップ(b)からの該坏土を、該坏土が実質的に完全に相互連結したバー状トバズ結晶に転化するまで燃焼すること；

d) 該バー状トバズ結晶をトバズとの反応によってムライト生成させることができる物質と共に回収すること(ここで該物質は、一時的なバインダと一緒に、二酸化物、二酸化ケイ素及び水和されたフッ化アルミニウム、並びに二酸化ケイ素、水和されたフッ化アルミニウム及びアルミナから成る群から選ばれる)；

e) ステップ(d)からの混合物をハニカムに生成させること；並びに

f) 揮発物を除去しながら高められた温度で該ハニカムを、該ハニカムのムライトホイスカーへの実質的に完全な転化が起きるまでそれらが生成されるように、燃焼すること；のステップを有して成り、ここでステップ

(a) 及び(f)における燃焼は、該反応の間、炉の内側から炉の外側に生成されたガスを連続的に吸う外部の蠕動性ポンプシステムを備えた炉中で実施され、そして炉から吸われたガスはスクラバー装置にチャージされる、相互連結したムライトホイスカーを含有して成るハニカム形の物品を生成させるための方法。

【0110】14) ムライトホイスカーの三次元相互連結したネットワークから本質的に成り、該ハニカムが75%未満の多孔度を有する、熱ショック及びクリープに耐えるハニカム。

【0111】15) 該多孔度が約45%~70%である、上記14に記載のハニカム。

【0112】16) 約18:1の重量比の二酸化ケイ素との相互連結したバー状トバズ結晶から本質的に成る物理的混合物の反応から製造されたムライトホイスカーを含有して成るハニカムであって、該混合物がバインダと一緒に保持されそして約1400℃より高い温度での燃焼に先立って押出されて形成されるハニカム。

【0113】17) 相互連結したバー状トバズ結晶と、二酸化ケイ素及びフッ化アルミニウム水和物の混合物との反応によって製造された相互連結したムライトホイスカーを含有して成るハニカムであって、該トバズ、二酸化ケイ素及びフッ化アルミニウムがバインダと一緒に保持されそして約1400℃より高い温度での燃焼に先立って押出されて形成されるハニカム。

【図面の簡単な説明】

本発明は以下の図面を参照することによってさらに理解され得る。

【図1】T-0試片のX線回折パターンである。

【図2】T-0試片の表面の走査型電子顕微鏡写真である。

【図3】T-0物質の顕微鏡写真である。

【図4】ムライトホイスカー物質の二つの片の間に形成された接合を描写する顕微鏡写真である。

【図5】T-0物質の顕微鏡写真である。

【図6】ムライトホイスカー物品の圧縮強度対反応物の炭素含量のプロットである。

【図7】ムライトホイスカー物品に関する圧縮強度対温度のプロットである。

【図8】ムライトホイスカー物品に関する相対堅さ対温度のプロットである。

【図9】トバズ(T-100)ルートから製造されたハニカムの構造体の顕微鏡写真である。

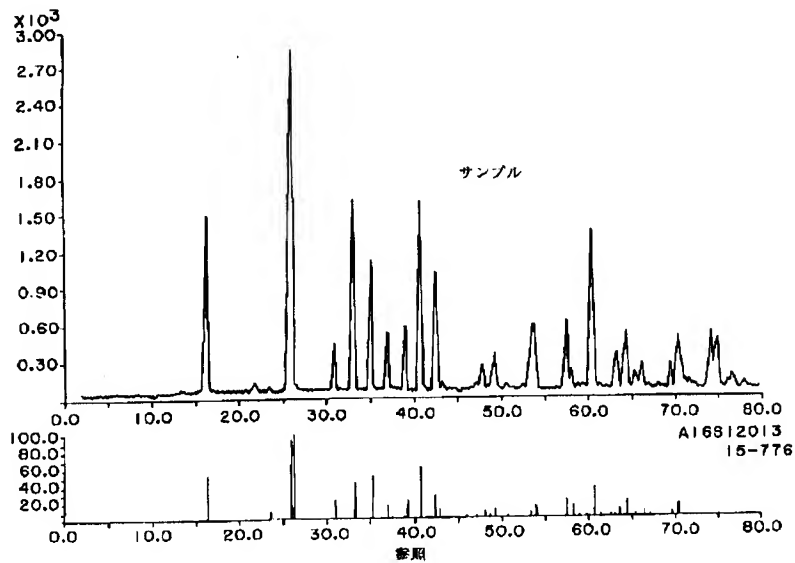
【図10】フッ化アルミニウム及びシリカから直接製造されたハニカムの構造体の顕微鏡写真である。

【図11】 燃焼してムライトにしそして次にカセイ(c
austic)によって浸出して反応の間に生成された
遊離のシリカを除去したカオリン粘土の極小球のミクロ
構造を示す20,000倍率でのSEM顕微鏡写真であ*

＊る。

【図12】 T-50組成を有するムライトホイスカー物
質のハニカム壁のSEM顕微鏡写真である。

【図1】



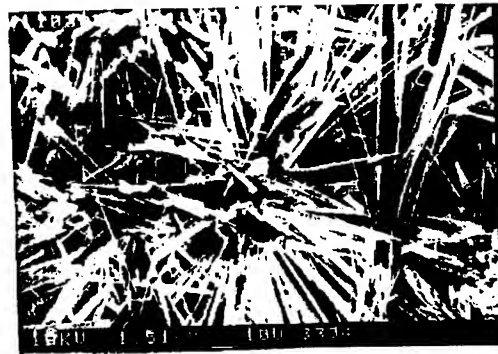
【図4】



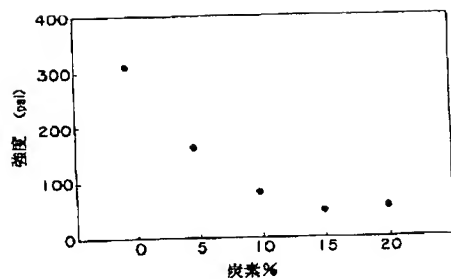
【図2】



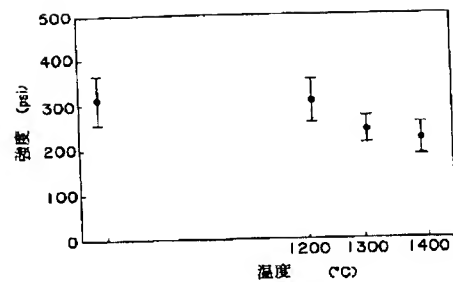
【図3】



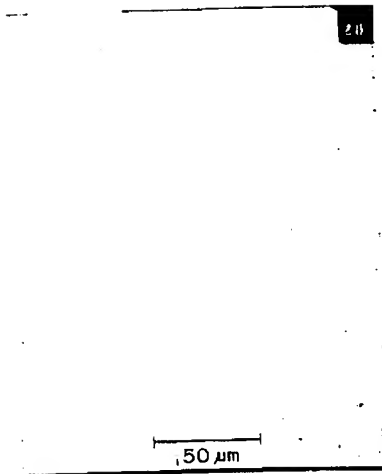
【図6】



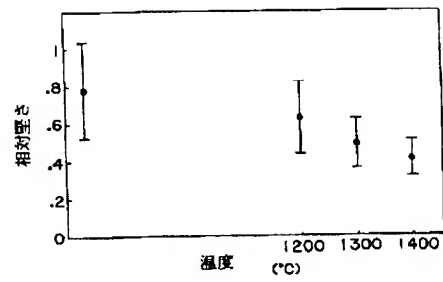
【図7】



【図5】



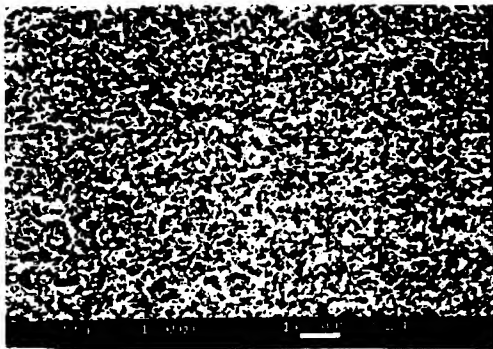
【図8】



【図10】



【図9】



【図12】



【図11】



【手続補正書】

【提出日】平成4年12月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

本発明は以下の図面を参照することによつてさらに理解され得る。

【図1】図1はT-0試片のX線回折パターンである。

【図2】図2はT-0試片の表面のセラミツク材料の組織を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図3】図3はT-0物質のセラミツク材料の組織を示す顕微鏡写真である。

【図4】図4はムライトホイスカー物質の二つの片の間に形成されたセラミツク材料の組織を示す顕微鏡写真である。

【図5】図5はT-0物質のセラミツク材料の組織を示す顕微鏡写真である。

【図6】図6はムライトホイスカー物品の圧縮強度対反*

* 応物の炭素含量のプロットである。

【図7】図7はムライトホイスカー物品に関する圧縮強度対温度のプロットである。

【図8】図8はムライトホイスカー物品に関する相対堅さ対温度のプロットである。

【図9】図9はトバズ(T-100)ルートから製造されたハニカムの構造体のセラミツク材料の組織を示す顕微鏡写真である。

【図10】図10はフツ化アルミニウム及びシリカから直接製造されたハニカムの構造体のセラミツク材料の組織を示す顕微鏡写真である。

【図11】図11は燃焼してムライトにしそして次にカセイ(c a u s t i c)によつて浸出して反応の間に生成された遊離のシリカを除去したカオリン粘土の極小球の粒子構造を示す20,000倍率でのSEM顕微鏡写真である。

【図12】図12はT-50組成を有するムライトホイスカー物質のハニカム壁のセラミツク材料の組織を示すSEM顕微鏡写真である。

フロントページの続き

(72)発明者 ケネス・イー・ボス
アメリカ合衆国ニュージャージー州08876
サマービル・コロニアルロード351

(72)発明者 マシユー・ビー・ラーキン
アメリカ合衆国ニュージャージー州08865
ファイリツプスバーグ・モリスストリート
293
(72)発明者 ゲイリー・ダブリュー・ライス
アメリカ合衆国ニュージャージー州07076
スコツチブレインズ・ラリタンロード1221